

Codimerisation und Mischoligomerisation
von ungesättigten Carbonsäureestern
mit Butadien

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von Diplom-Chemiker
Claus Delliehausen
aus Hameln

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Codimerisation und Mischoligomerisation von ungesättigten Carbonsäureestern mit Butadien

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von Diplom-Chemiker
Claus Delliehausen
aus Hameln

1968



Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. H. Musso

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Nov. 1968

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Günther Wilke im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Günther Wilke, danke ich herzlich für die Einführung in das Arbeitsgebiet, für wertvolle Anregungen und seine mir stets gewährte freundliche Unterstützung.

Herrn Priv. Doz. Dr. Paul Heimbach danke ich sehr herzlich für seine freundschaftliche Unterstützung und viele fördernde Diskussionen.

Dem Direktor des Instituts,

Herrn Professor Dr. phil., Dr. rer. nat. e. h., Dr. rer. nat. h. c.

Dr. rer. nat. h. c. Karl Ziegler

danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Für die Vermessung und Interpretation der Massen-, ¹H-NMR- und IR-Spektren danke ich den Herren Dr. D. Henneberg, Dr. E.G. Hoffmann und ihren Mitarbeitern. Herrn Dr. G. Schomburg und seinen Mitarbeitern danke ich für die gaschromatographischen Analysen und die präparativ-gaschromatographischen Trennungen.

Herrn Prof. Dr. H. Musso danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Meiner Frau

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Allgemeiner Teil

I. Einleitung	1
II. Codimerisation von Butadien mit Butadien- (1,3)-carbonsäure-(1)-methylester	
1. Versuchsbedingungen	8
2. Einfluß von zusätzlichen Liganden auf den Reaktionsverlauf	9
III. Codimerisation von Butadien mit Sorbin- säuremethylester	19
IV. Mischoligomerisation von Butadien mit Acrylsäuremethylester	28
V. Alkylierung von α -substituierten Acryl- säuremethylestern	35
VI. Zur Isolierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte	42
VII. Zusammenfassung	60

B. Experimenteller Teil

I.	Allgemeine Hinweise	62
II.	Codimerisation von Butadien mit Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)- methylester	63
III.	Codimerisation von Butadien mit Sorbin- säuremethylester	70
IV.	Mischoligomerisation von Butadien mit Acrylsäuremethylester	78
V.	Alkylierung von α -substituierten Acrylsäuremethylestern	86

C. A n h a n g

	Arbeitsbedingungen bei den GC-Analysen	100
	Literaturverzeichnis	102

Abkürzungen

VCH	= 4-Vinylcyclohexen
COD	= cis,cis-Cyclooctadien-(1,5)
CDT	= Cyclododecatrien-(1,5,9) (3 Isomere)
$P(C_6H_5)_3$	= Triphenylphosphin
$P(O-C_6H_5)_3$	= Triphenylphosphit
$P(O-\text{C}_6\text{H}_4)_3$	= Tri(o-phenyl-phenyl)phosphit
$Ni(COD)_2$	= Bis-cyclooctadien-Nickel (0)
ac	= -acetylacetonat
MME	= Methacrylsäuremethylester

1. Einleitung

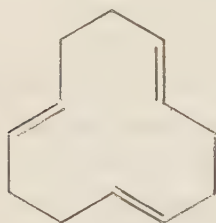
Am Ablauf biochemischer Synthesen sind vielfach hochwirksame Katalysatorsysteme beteiligt, die aus dem Angebot einer Vielzahl möglicher Reaktionspartner ganz bestimmte auslesen und zur Reaktion bringen, sie besitzen also bezüglich des Substrats eine erstaunlich hohe "Elektivität". Darüber hinaus zeigen die biochemischen Katalysatoren in vielen Fällen hohe "Selektivität" sowohl bezüglich der gebildeten Produkte als auch im Hinblick auf deren stereochemischen Aufbau.

Wesentliche Voraussetzung für diese "elektive" und "selektive" Wirksamkeit dieser Katalysatoren scheinen spezifische, am katalytisch aktiven Zentrum fixierte "Informationen" zu sein, welche die Auswahl und Verknüpfung der Reaktanden nach bestimmten sterischen oder elektronischen Merkmalen ermöglichen.

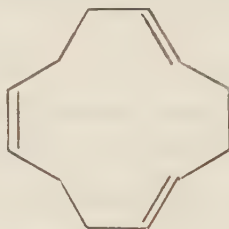
In den letzten Jahren konnten G. Wilke und P. Heimbach zeigen, daß im Vergleich zu biochemischen Systemen sehr einfach aufgebaute Nickelkatalysatoren, die zur Umwandlung von 1,3-Diolefinen selbst oder im Gemisch mit Olefinen und auch Alkinen geeignet sind, ähnliche "Informationswerte" besitzen. Dabei stellte sich heraus, daß bereits eine geringfügige sterisch oder elektronisch bedingte Veränderung an den aktiven Metallmatrizen, wie sie durch Einsatz verschiedener Liganden oder Variation des Substrats erreicht werden kann, diesen "Informationswert" drastisch zu verändern vermag. Über diesen Informationsgehalt der Katalysatoren lassen sich in gewissen Grenzen Reaktionsabläufe an den aktiven Zentren in bestimmte, gewünschte Richtungen steuern.

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die von G. Wilke und Mitarbeitern gefundene Methode, wohldefinierte Nickelkatalysatoren durch Reduktion von Nickelacetylacetonat mit aluminiumorganischen Verbindungen in Gegenwart von Mono- und Diolefinen oder anderen Liganden darzustellen [1].

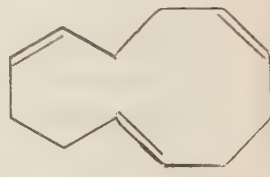
Butadien wird z.B. durch "nacktes" Nickel ^{x)} ("Trimerisationskatalysator") mit hoher Selektivität in Cyclododecatrien-(1,5,9) überführt (1, 2, 3) [2] [3].



1
all-trans
CDT-(1,5,9)



2
trans,trans,cis-
CDT-(1,5,9)



3
trans,cis,cis
CDT-(1,5,9)

Abbildung 1

Wird eine Koordinationsstelle am Nickelatom mit einem phosphorhaltigen Liganden besetzt, so erhält man die sogenannten "Dimerisationskatalysatoren", mit deren Hilfe Butadien zu 4-Vinylcyclohexen (VCH) und überwiegend cis,cis-Cyclooctadien-(1,5) (COD) dimerisiert werden kann [1] [4].

x) "nacktes" Nickel enthalten solche Komplexe, deren Liganden vollständig durch Butadien verdrängt werden können.

Das Verhältnis von Sechs- zu Achtring ist durch die verschiedenartigen Donator- bzw. Akzeptoreigenschaften der zusätzlichen Liganden - Phosphine oder Phosphite - am Nickel beeinflussbar. Je nach Art des zusätzlichen Liganden kann selbst am Dimerisationskatalysator in gewissem Ausmaß auch eine Cyclotrimerisation des Butadien zu Cyclododecatrien-(1,5,9) (CDT) eintreten. Wird bevorzugt ein Reaktionsprodukt - z.B. COD - gebildet, so besitzt der Katalysator eine hohe Selektivität. Maximale Ausbeuten (97 %) an COD sind bisher bei Verwendung von Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit als Ligand erzielt worden [5].

Bei gleichzeitiger Einwirkung von Butadien und Äthylen bzw. disubstituierten Alkinen auf Nickelkatalysatoren gelang die Synthese von cis, trans-Cyclodecadien-(1,5) (11) bzw. cis, cis, trans-Cyclododecatrien-(1,4,7)-derivaten (9) [5, 6]. Die aktive Metallmatrize enthält also z.B. die Information, stets zwei Moleküle Butadien mit einem Molekül Äthylen bzw. Alkin zur Reaktion zu bringen. Neben der Bildung des Cyclodecadien-(1,5) (11) beobachtet man je nach den Reaktionsbedingungen die Bildung von trans-Decatrien-(1,4,9) (10) [5].

All diesen Reaktionen scheint als äußerst reaktionsfähiges Zwischenprodukt ein α, ω -Octadienyl-Nickelkomplex (4) zugrunde zu liegen, der formal gemäß Abb. 2 in den verschiedensten Richtungen abzureagieren vermag. Welche der beiden Formen (6) oder (6a) die Zwischenstufe zutreffend wiedergibt, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden, obgleich Betrachtungen am Modell die Anordnung 6 sterisch günstiger erscheinen lassen. Daher wird 6 im folgenden der Vorzug gegeben.

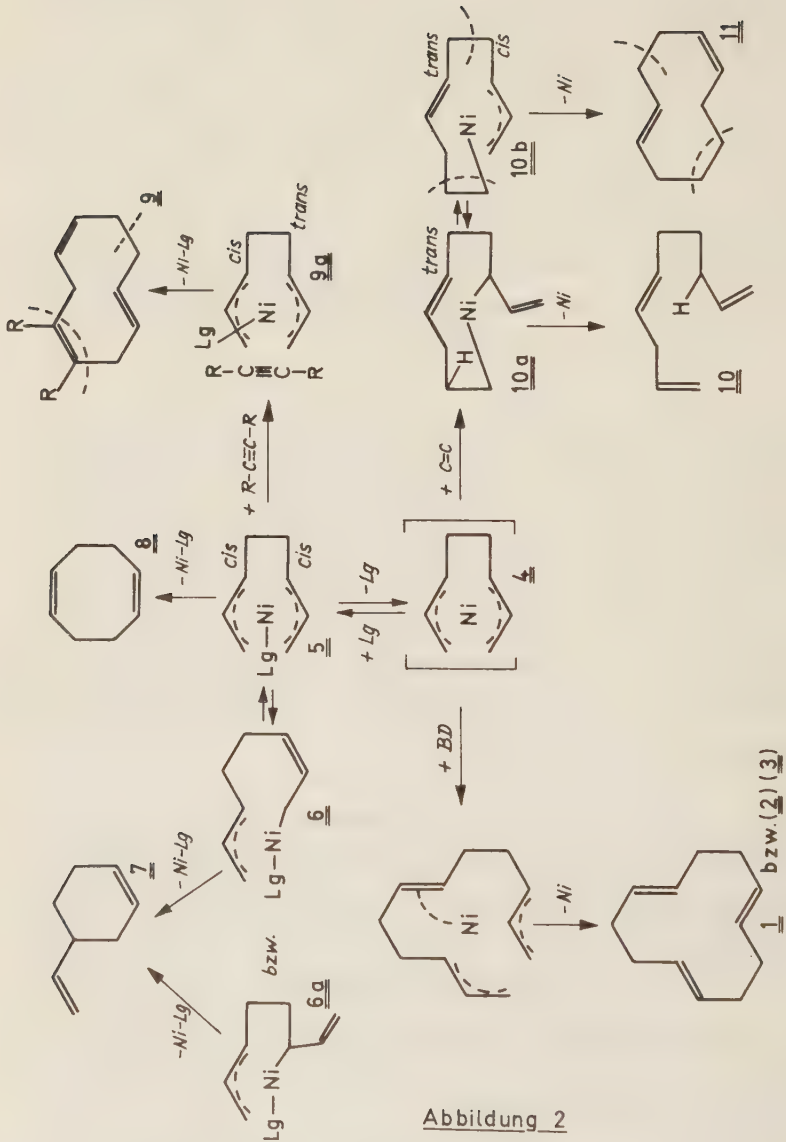


Abbildung 2

Unter der Voraussetzung, daß der α, ω -Octadienyl-Nickelkomplex (4) wirklich das Zwischenprodukt aller Reaktionen ist, muß man annehmen, daß (4 bzw. 5) in verschiedenen isomeren Formen vorkommen, die miteinander im Gleichgewicht stehen.¹⁾

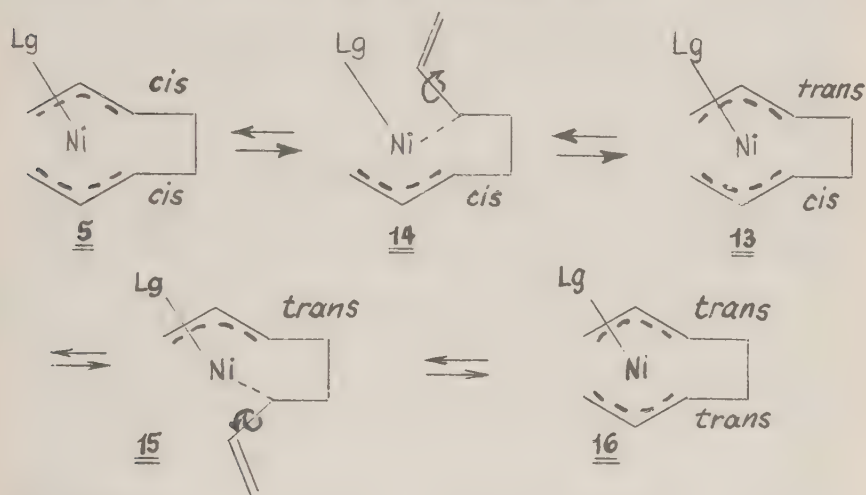
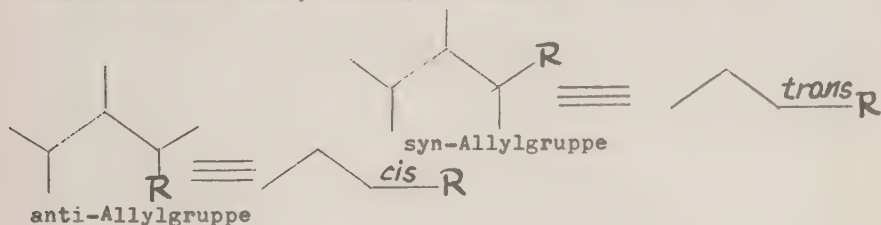


Abbildung 3

Die Präfixe cis und trans werden der gebräuchlichen Nomenklatur [7] für Allylsysteme syn und anti vorgezogen, weil sich entsprechend cis bzw. trans Doppelbindungen bilden, sobald die endständigen C-Atome der Allylgruppen im Zuge einer Reaktion, z.B. mit einem weiteren Rest, verknüpft werden.



1) In den Abbildungen wird zur Vereinfachung das gesamte Gleichgewicht der verschiedenen Konfigurationen durch den Komplex (4) wiedergegeben.

Wird die Dimerisation des Butadiens bei einem Umsatz $< 85\%$ abgebrochen, so kann in Ausbeuten von etwa 40% ein weiteres Dimeres des Butadiens, das cis 1,2-Divinylcyclobutan, isoliert werden [8]. Dieser Vierring lagert sich bei geringer werdenden Butadienkonzentrationen, d.h. höheren Umsätzen des 1,3-Diens, am Katalysator in einer "katalytischen Cope-Umlagerung" in COD-(1,5) um [9].

Untersuchungen über das Verhalten methylsubstituierter 1,3-Diene an "Dimerisationskatalysatoren" zeigten einen starken Einfluß der Methylgruppen auf die Selektivität der Achtringbildung. Mit zunehmender Methylsubstitution sinkt der Anteil an Achtring im Reaktionsprodukt und dafür nimmt der der Sechsringderivate zu. So wird 2,3-Dimethylbutadien in sehr langsamer Reaktion zu über 90% zum entsprechenden Sechsringderivat cyclodimerisiert [10].

Läßt man auf geeignete "Dimerisationskatalysatoren" viel 2,3-Dimethylbutadien neben wenig Butadien gleichzeitig einwirken, so entsteht bezogen auf umgesetztes 2,3-Dimethylbutadien in über 90% iger Ausbeute 1,2-Dimethylcyclooctadien-(1,5) [10].



Abbildung 4

Bemerkenswert ist das Phänomen, daß am Katalysator Dimethylbutadien praktisch ausschließlich mit Butadien, nicht aber mit einem weiteren Dimethylbutadien zum Achtring vereinigt wird. Diese hohe "Elektivität" des Katalysators steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der durch die als Liganden wirkenden Monomeren am Metallatom hervorgerufenen Elektronendichte [10].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, den Einfluß zu untersuchen, den an Mono- und Diolefine gebundene elektronenabziehende Gruppen, wie insbesondere die Carbonsäureesterfunktion, auf den Ablauf der Codimerisation und Mischoligomerisation haben.

II. Codimerisation von Butadien mit Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester

Der Einfluß der Esterfunktion wurde zunächst am einfachsten Beispiel, dem Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester, untersucht.

Die reine Dimerisation des Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylesters mit Hilfe von "Dimerisationskatalysatoren" gelang nicht. Erste Erfolge stellten sich ein, als ich analog der bereits bekannten Codimerisation von methylsubstituierten Dienen mit Butadien Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester zusammen mit Butadien reagieren ließ.

1.) Versuchsbedingungen

Die Katalysatoren für die Versuche wurden durch Reduktion von Nickelacetylacetonat mit Monoäthoxydiäthylaluminium in Gegenwart von Butadien und phosphorhaltigen Liganden dargestellt. [1]

Bei einem ersten Versuch wurde in die Katalysatorlösung bei 80°C Butadien eingeleitet und der Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester zugetropft. Während des Zutropfens nahm die Butadienaufnahme zwar ab, man konnte sie aber noch deutlich beobachten, selbst wenn der Ester sehr schnell zugetropft wurde. Da dieser Versuch zeigte, daß der Katalysator durch einen Überschuß von Butadiencarbonsäureester nicht deaktiviert wird, wurde bei den folgenden Versuchen der Ester vorgelegt, die Katalysatorlösung zugesetzt und bei möglichst konstanter Reaktionstemperatur Butadien eingeleitet. Nach Beendigung der Butadienzufuhr ließ ich jeweils den in Lösung vorhandenen Rest an Butadien abreagieren. Ein Versuch wurde in einer kalibrierten Glasampulle bei 20°C durchgeführt und zu dem Zeitpunkt abgebrochen, an dem keine weitere Volumenkontraktion mehr zu beobachten war.

Als Reaktionsprodukte wurden neben VCH und COD ein Vinylcyclohexenderivat (25) und ein Cyclooctadienderivat (26) $\equiv$ (32) nachgewiesen. Auf Seite 15 findet sich eine schematische Darstellung über die Bildung und Struktur der gefundenen Produkte. Divinylcyclobutanderivate [8] wurden bei meiner Versuchsausführung nicht gefunden.

2.) Einfluß von zusätzlichen Liganden am Nickel auf den Reaktionsablauf

Wie bereits im Zuge der Untersuchungen über die Dimerisation von Butadien gezeigt werden konnte, begünstigt eine Erhöhung der Elektronendichte am Nickel das Ausklappen einer π -Allylgruppe in der Bis-(π -Allyl)-C₈-Kette (4) unter Ausbildung einer π -Allyl- σ -Allyl-Form (6) bzw. 6a), aus der sich VCH (7) bilden kann [10].

Dementsprechend steigt bei Einführung eines zusätzlichen Liganden mit ausgeprägterem Donatorcharakter - unter sonst gleichen Versuchsbedingungen - der Anteil des Vinyl-cyclohexens (7) im Reaktionsprodukt von z.B. 7,4 % (Ligand : Triphenylphosphit) auf 26,8 % (Ligand : Triphenylphosphin) an [10].

Die Produktverteilung ist also entscheidend von der Donator- bzw. Akzeptoreigenschaft des zusätzlichen Liganden abhängig. Zum Verständnis dieses Zusammenhangs sollen an dieser Stelle Untersuchungen von L.S. Meriwether und M.L. Fiene herangezogen werden [11]. Die genannten Autoren untersuchten am Beispiel der planarquadratischen $Lg_2Ni(CO)_2$ Komplexe anhand der IR-Spektren den Einfluß verschiedener phosphorhaltiger Liganden auf die CO-Bindungen. Sie stellten dabei u.a. fest, daß die CO-Banden des bis-Triphenylphosphin-nickel-dicarbonyls bei niedrigeren Wellenzahlen liegen, als die CO-Banden des bis-Triphenylphosphit-nickel-dicarbonyls. Daraus schloß man, daß die CO-Bindung im Triphenylphosphinkomplex mehr Doppelbindungscharakter hat als im Triphenylphosphitkomplex [11].

Der Bindungszustand in diesen Komplexen kann formal durch folgende Grenzstrukturen charakterisiert werden:



Abbildung 5 (Schraffiert: gefüllte Orbitale)

Diese Vorstellung läßt sich sinngemäß auf das System Nickel-Phosphor-Allylgruppe übertragen, indem man zunächst nur die Wechselwirkungen zwischen Nickel und Phosphor betrachtet. Offensichtlich wird durch Triphenylphosphin am Nickel eine höhere Elektronendichte induziert als durch Triphenylphosphit. Selbst bei Anwesenheit phosphorhaltiger Liganden so unterschiedlicher Donator- bzw. Akzeptorstärke kann sich am Metall des Cctadienyl-Nickel-Ligand-System offenbar in jedem Fall etwa die gleiche Elektronendichte einstellen, da ein Ausgleich durch die Art der Bindung zwischen den Allylgruppen und dem Metall ermöglicht wird. D.h. unter dem Einfluß stark basischer Phosphine z.B. kann das Bis- π -allylsystem in das π -Allyl- σ -allyl-system übergehen, von dem aus die Verknüpfung zum Vinylcyclohexen (7) erfolgt [1, 10].

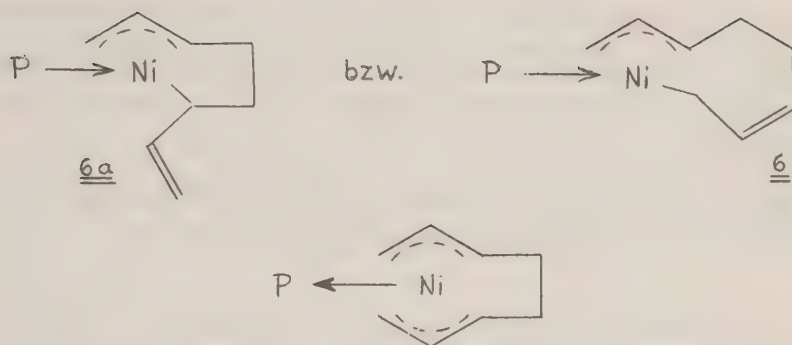


Abbildung 6

Der Einfluß, der durch bestimmte Liganden am Metall oder Substituenten in der Allylgruppe induzierten Elektronendichte am Nickel auf die Produktverteilung wurde auch bei der Codimerisation von Butadien mit methylysubstituierten Butadienen gefunden [10].

Da die Kenntnis dieser Abhängigkeiten entscheidend zum Verständnis der Ergebnisse bei den eigenen Versuchen beigetragen hat, gebe ich im Folgenden nochmals die wichtigsten Fakten an.

Methylsubstitution in den Allylgruppen der intermediär gebildeten C₈-Kette erhöht die Elektronendichte im Allylsystem und damit am Nickel, was zur Folge hat, daß sich bevorzugt eine π -Allyl- σ -Allyl-C₈-Kette ausbildet, die zum VCH-Derivat abreagiert. In Tabelle 1 ist die Abhängigkeit des 8-Ring/6-Ring-Verhältnisses von der Methylsubstitution des 1,3-Diolefins bzw. der intermediär auftretenden Allylgruppen wiedergegeben. Die Ergebnisse stammen aus Versuchen bei 60°C mit Tri-(o-phenyl-

phenyl)-phosphit als Ligand [10].

Codimere	Butadien + Butadien	Isopren + Butadien	2,3-Dimethylbutadien + Butadien
8-Ring	42	15,5	12,1
6-Ring			

Tabelle 1 Abhängigkeit des 8-Ring/6-Ring-Verhältnisses von der Methylsubstitution am 1,3-Dien [10].

Bei der Codimerisation von 2,3-Dimethylbutadien sind zwei Isomere des Dimethylvinylcyclohexens denkbar, es ließ sich jedoch nur ein Derivat nachweisen und zwar 17 [10]:

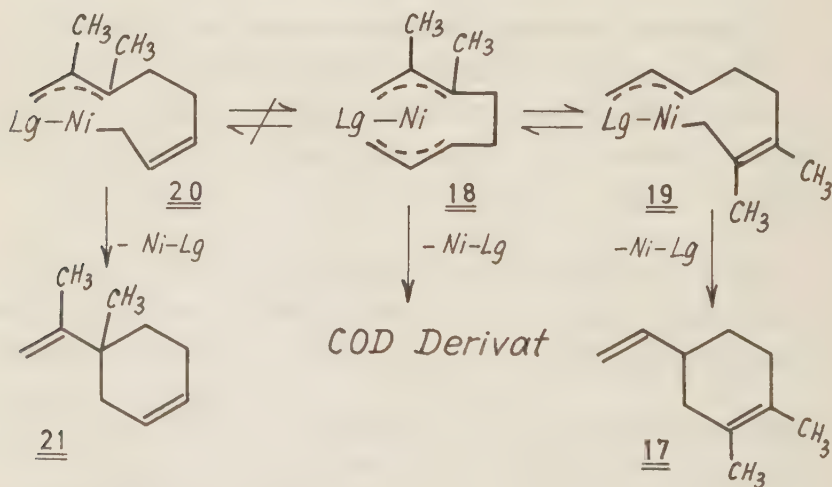


Abbildung 7

Das Isomere 21 bildet sich möglicherweise nicht, weil beim Übergang von 18 in 20 ein Komplex mit zu hoher Elektronendichte am Nickel resultieren würde und zudem nach der C-C-Verknüpfung ein höher substituiertes Olefin am Nickel gebunden ist.

Bei der Codimerisation von Butadien mit Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester sind neben VCH, COD und CDT die entsprechenden mit einer Esterfunktion substituierten Verbindungen zu erwarten. Die Produktverteilung sollte gewisse Rückschlüsse auf den elektronenabziehenden Einfluß der Estergruppe des Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylesters im Zwischenkomplex zu lassen. Unabhängig vom Reaktionsweg kann sich nur ein durch eine Estergruppe substituierter Achtring bilden (vgl. Abb.8/S.15 (26) = (32)).

Das Vinylcyclohexenderivat kann hingegen in 4 Isomeren ^{x)} auftreten, wenn die erste Verknüpfung von Butadien und Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester zur C₈-Kette am Nickel in Bezug auf das C-Atom 1 bzw. 4 des Butadiencarbonsäureesters nicht selektiv erfolgt (vgl. Abb.8/S.15, (25), (27), (31), (33)).

In nennenswerter Ausbeute wird jedoch nur das VCH-Derivat (25)^{xx)} gebildet, das sich von der π -Allyl- σ -Allylform (22) ableitet und das, wie ein Kontrollversuch ergab, rein thermisch nicht entsteht.

Die Tabelle 2, S.14, zeigt die Abhängigkeit des 8-Ring/6-Ring-Verhältnisses der Codimeren aus Butadien und Butadiencarbonsäureester von der Temperatur und dem zusätzlichen Liganden;

x) Hierbei ist die cis- bzw. trans-Anordnung von Vinyl- und Carbonsäureestergruppe im Sechsring nicht berücksichtigt.

xx) Die Identifizierung sämtlicher in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wird am Schluss des theoretischen Teils zusammenhängend beschrieben, da andernfalls der Zusammenhang in der Diskussion der Substituenteneffekte verloren ginge.

zum Vergleich ist das COD/VCH-Verhältnis der Dimerisation von Butadien ebenfalls angegeben.

Ligand	Versuch	°C	$\frac{\text{COD-Deriv.}}{\text{VCH-Deriv.}}$	^{x)} $\frac{\text{COD}}{\text{VCH}}$	Codimere im Reaktionsprodukt xx)
Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit	1	80	0,3	31	27,2 %
	2	60	0,6	42	55,6 %
Triphenylphosphit	5	80	0,5	11	66,4 %
	4	40	0,9	-	70,1 %
	3	20	1,0	-	47,3 % xxx)
Triphenylphosphin	7	80	0,7	2,4	7,0 %
	6	60	1,0	-	28,2 %

Tabelle 2 Abhängigkeit des 8-Ring/6-Ring-Verhältnisses von der Temperatur und dem zusätzlichen Liganden

x) COD/VCH-Verhältnis bei der Dimerisation von Butadien [10]

xx) Rest-Oligomere des Butadien und Polymere

xxx) Unter dem Eigendruck des Butadiens

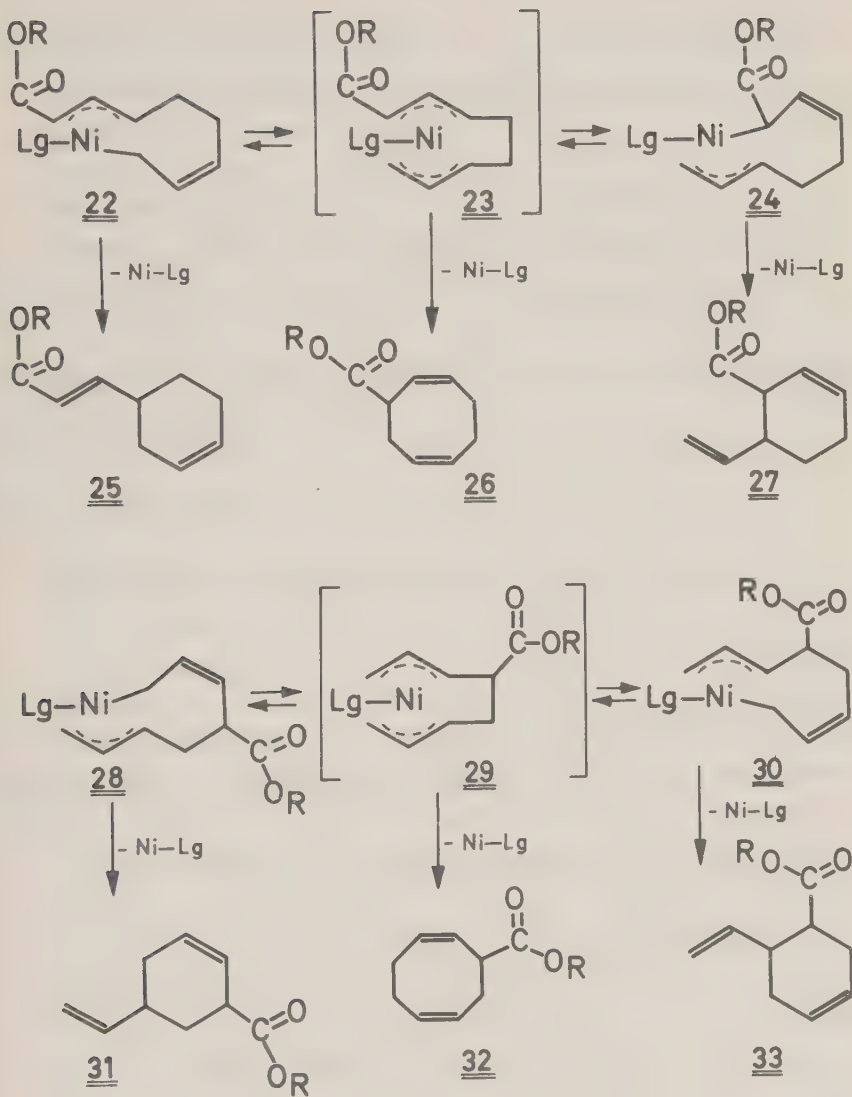


Abbildung 8

Im Folgenden werden die erhaltenen Resultate mit den Ergebnissen der Cyclodimerisation des Butadiens und der Cocyclodimerisation von Butadien mit methylsubstituierten Butadienen verglichen.

Wie bereits erläutert wurde (S. 11), scheint bei derartigen katalytischen Prozessen, die am "nullwertigen" Nickel ablaufen, das Zentralatom eine ganz bestimmte, konstante Elektronendichte zu bevorzugen, die das System auch dann zu erreichen sucht, wenn zunächst verschiedenartige zusätzliche Liganden oder Substituenten im 1,3-Dien eine Erhöhung verursachen, indem eines der π -Allylsysteme zur σ -Allylform aufgelöst wird. Wie die oben erwähnten Versuche mit methylsubstituierten 1,3-Dienen ergaben, führt der positive induktive Effekt des Substituenten an der Allylgruppe zu einer Verschiebung der Produktverteilung zugunsten der aus der π -Allyl- σ -allylform der C_8 -Kette (vgl. S. 12) entstehenden VCH-Derivate.

Die bei der Co-Cyclooligomerisation von Butadien-(1,3)-Carbonsäure-1-methylester mit Butadien nahezu ausschließlich beobachtete Bildung nur eines VCH-Derivates (25) neben dem COD-Derivat (26) = (32) kann vielleicht folgendermaßen gedeutet werden:

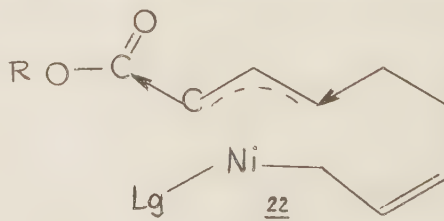


Abbildung 9

Die π -Allylgruppe ist gleichzeitig durch einen positiv induktiv wirkenden Alkylrest in 3-Stellung (die verbindenden Methylengruppen) und eine elektronenabziehende Esterfunktion in 1-Stellung, die das konjugierte System ausweitet, substituiert, woraus eine beträchtliche zusätzliche Stabilisierung des π -Allylsystems resultieren sollte. Andererseits wird dadurch vermutlich die Ausbildung einer zweiten π -Allylgruppierung benachteiligt und im Sinne eines Transeffektes durch die elektronenanziehende Esterfunktion eine σ -Allylgruppierung begünstigt (vgl. Abbildung 9). Zur Klärung dieses Phänomens sind weitere Versuche an einfachen Modellkomplexen notwendig.

Die Ergebnisse der Versuche 1 - 5, Tabelle 2 zeigen, daß die Estergruppe in der einen Allylgruppe zweifellos die Ausbildung der unsubstituierten endständigen σ -Allylgruppe fördert, so daß das entsprechende VCH-Derivat (25) entsteht. Erhöht man durch Liganden mit stärker ausgeprägten Donatoreigenschaften (z.B. Triphenylphosphin, Vers. 6 und 7) die Elektronendichte am Nickel, so kommt die Bis- π -Allylform der C₈-Kette (23) stärker zum Tragen und das 8-Ring/6-Ring-Verhältnis wird größer.

Die Temperaturabhängigkeit des 8-Ring/6-Ring-Verhältnisses ist bei der Cocyclodimerisation von Butadiencarbonsäureester und Butadien qualitativ die gleiche wie bei der Cyclodimerisation und der Cocyclodimerisation von Butadien und alkylsubstituierten Dienen. Mit steigender Temperatur nimmt in allen Fällen die Bildung des VCH-Derivates zu [10]. Dies hängt vermutlich damit zusammen, daß die Metallatome bei höheren Temperaturen weniger Liganden zu binden vermögen (Erniedrigung der Koordinationszahl) als bei niedrigeren Temperaturen. Im vorliegenden Fall bedeutet das die Auflösung des Bis- π -Allyl-systems unter Ausbildung der

π -Allyl- σ -Allylform [12, 13].

Die Bildung nur eines VCH-Derivates und zwar von 25 aus der π -Allyl- σ -allyl-Form (22) (vgl. S. 15) läßt zunächst vermuten, daß die erste Verknüpfung zur C_8 -Kette am unsubstituierten C_4 -Atom des Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylesters erfolgt. Man muß jedoch auch damit rechnen, daß die C_6 -Kette (29), die durch Verknüpfung am $C-1$ -Atom des Butadien-(1,3)-carbon-säure-(1)-methylesters gebildet wird, möglicherweise mehr oder weniger quantitativ zum Cyclooctadienderivat abreagiert, so daß diese Verknüpfungsweise nicht ausgeschlossen werden kann. Vorläufig läßt sich also noch nicht beweisen, daß das 8-Ring/6-Ring-Verhältnis tatsächlich schon im ersten Reaktionsschritt (Bildung der C_8 -Kette) durch die Liganden beeinflusst wird, indem z.B. die stärker basischen Liganden die Bildung des π -Allylsystems am substituierten Ende des Butadien-(1,3)-carbon-säure-(1)-methylesters begünstigen und damit die erste Verknüpfung an der unsubstituierten Stelle des Diensystems bewirken. Eine Entscheidung ist aufgrund meiner Versuche deshalb nicht möglich, weil nur die Summe der auf den möglichen Wegen gebildeten Reaktionsprodukte beobachtet werden kann.

Um die vorliegenden Versuchsergebnisse und ihre Deutungen zu überprüfen, wurden Codimerisationsversuche mit Sorbinsäure-ester durchgeführt, d.h. es wurde der am $C-4$ -Atom durch eine Methylgruppe substituierte Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester eingesetzt.

III. Codimerisation von Butadien mit Sorbinsäuremethylester

Bei Vorversuchen fiel zunächst auf, daß die Codimerisation von Sorbinsäuremethylester mit Butadien erst oberhalb von $+20^{\circ}\text{C}$ einsetzt. Ein Katalysator mit Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit als Liganden vermittelt selbst bei $+40^{\circ}\text{C}$ keine Codimerisation, sondern es werden lediglich geringe Mengen Butadien oligomerisiert. Erst oberhalb von 40°C setzt an allen bisher untersuchten "Dimerisationskatalysatoren" neben der Cyclodimerisation des Butadiens auch die Codimerisation von Butadien und Sorbinsäureester ein. Die Ausbeuten an Codimeren bezogen auf umgesetztes Butadien hängen von der Art der eingesetzten zusätzlichen Liganden ab, und zwar sinken sie gemäß der Reihe Triphenylphosphin, Triphenylphosphit, Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit ab. Entsprechend nehmen die Ausbeuten an reinen Butadiendimeren zu.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Codimerisation von Sorbinsäuremethylester mit Butadien wiederum mit den Ergebnissen der Codimerisation von methylsubstituierten Butadienen mit Butadien verglichen.

Im Falle der Codimerisation von methylsubstituierten 1,3-Dienen mit Butadien ließen sich neben den Codimeren und Dimeren des Butadiens auch sogenannte "reine" Dimere nachweisen, die nur aus methylsubstituierten Butadienen entstanden sind.

Piperylen liefert 11,5 % und Isopren 9,8 % "reine" Dimere, 2,3-Dimethylbutadien dagegen praktisch ausschließlich Codimere mit Butadien [10].

Dieses Verhalten des Katalysators wurde - wie bereits erwähnt -

als "Elektivität" bezeichnet. Der positive induktive Effekt der Methylgruppe bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte am Nickel, so daß mit steigender Zahl an Methylgruppen im Dien die Fixierung bzw. die C-C-Verknüpfung mit einem zweiten Molekül der gleichen Art benachteiligt wird oder gar ganz ausbleibt.

Sorbinsäureester reagiert dagegen bevorzugt an solchen Katalysatoren, deren Liganden die Elektronendichte am Nickel erhöhen, was gleichzeitig zur Folge hat, daß die Verknüpfung zweier Moleküle Butadien erschwert ist. D.h. es werden Codimere gebildet, weil sich die Donator- bzw. Akzeptoreigenschaften von Ester und Phosphin so ergänzen, daß am Nickel eine günstige Elektronendichte resultiert. Eine Dimerisation von Sorbinsäureester selbst tritt auch dann nicht ein, wenn Sorbinsäureester ohne Butadien mit einem "Dimerisationskatalysator" zusammengebracht wird.

Wie neuere Untersuchungen bei der katalytischen Vierring- und Achtringbildung aus z.B. trans-P₃perylene gezeigt haben, verläuft die erste C-C-Verknüpfung unter Umlagerung, und die zweite C-C-Verknüpfung ohne Umlagerung der an den Doppelbindungen gebundenen Substituenten [14].

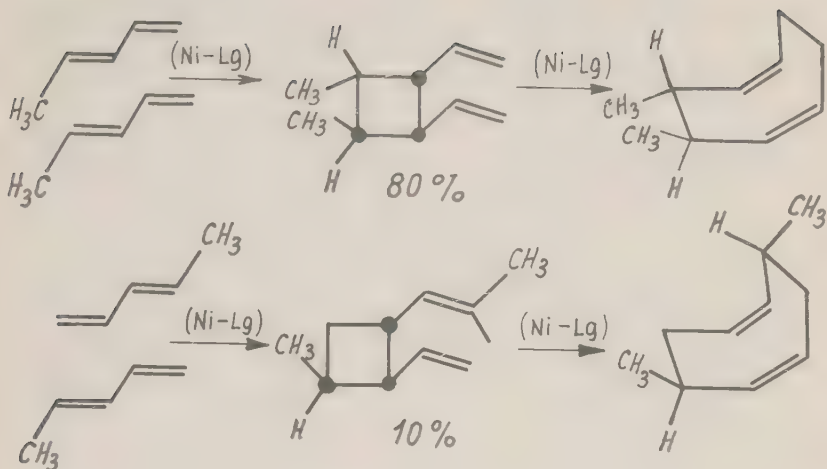


Abbildung 10

Wie bei den Versuchen mit Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester sollten sich bei der Codimerisation von Sorbinsäuremethylester mit Butadien neben den Oligomeren des Butadiens ein VCH-Derivat und ein COD-Derivat bilden.

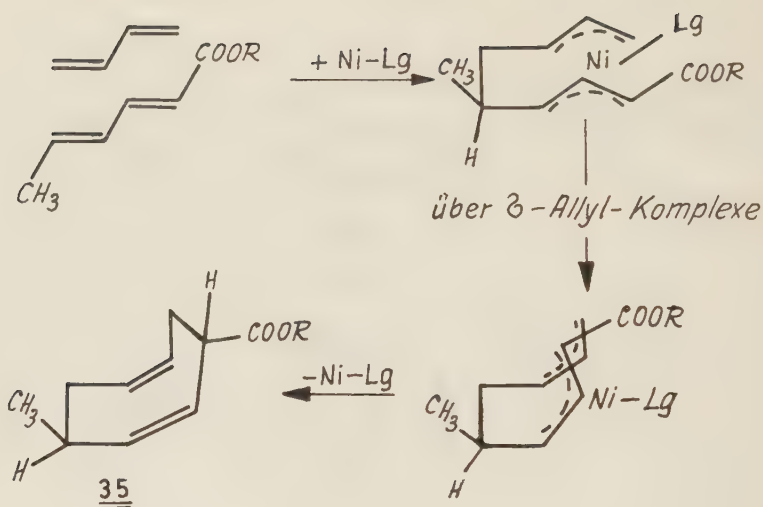


Abbildung 11

Da laut gaschromatographischer Analyse reiner all-trans-Sorbinsäureester zur Verfügung stand, mußte man nur mit der Bildung des trans-3,8-Derivates (35) des cis,cis-COD-(1,5) rechnen.

Überraschenderweise ließ sich aber nicht nur das trans-3,8- (35) sondern auch das cis-3,8-Derivat (37) bzw. (38) nachweisen. Die Bildung eines cis-3,8-Derivats ist nur durch Reaktion des Butadiens mit cis,trans- bzw. trans,cis-Sorbinsäureester möglich, d.h. der eingesetzte trans,trans-Sorbinsäureester wird offensichtlich zum cis,trans- bzw. trans,cis-Sorbinsäureester isomerisiert.

Kürzlich wurde beobachtet, daß cis-Piperylen unter den Bedingungen der Katalyse isomerisiert wird [14].

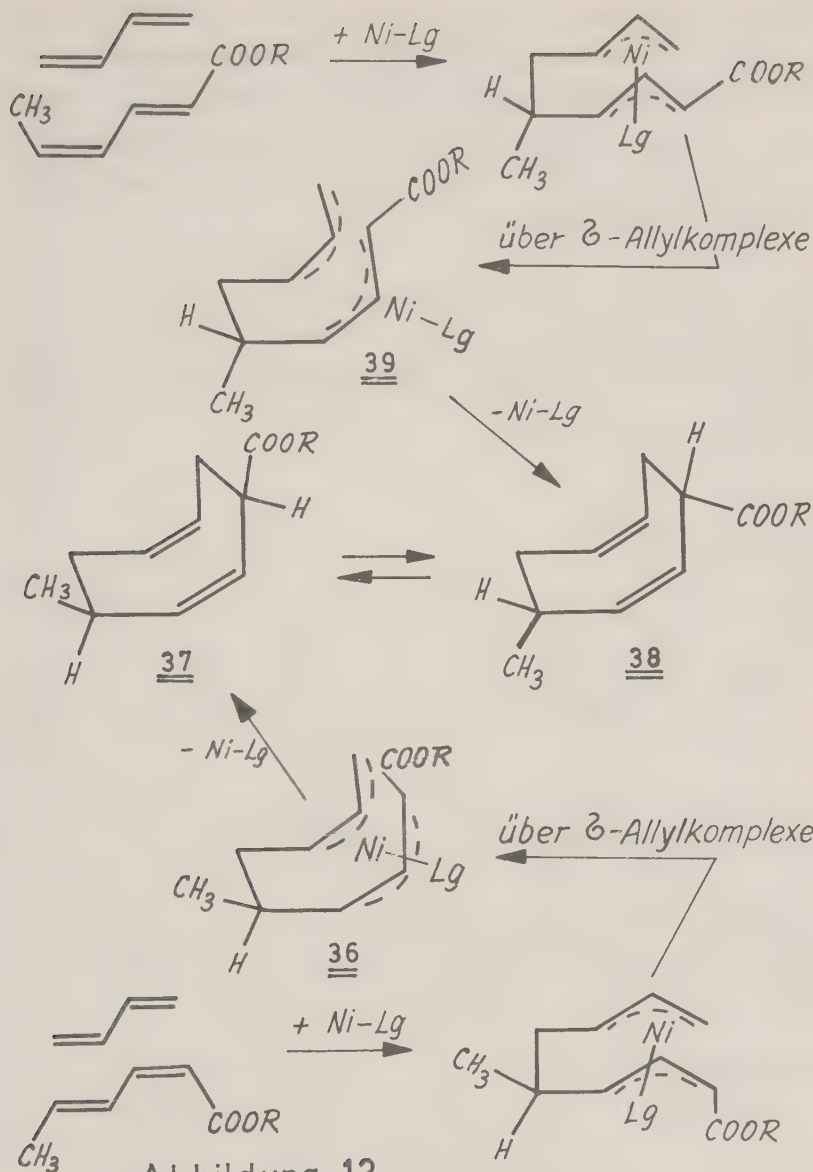


Abbildung 12

Dabei wurde festgestellt, daß mit steigendem Umsatz an 1,3-Dien der Gehalt an trans-Piperylen im Reaktionsgemisch größer wird. [14]. Über den Mechanismus der Umlagerung kann bisher nichts gesagt werden. Der sichere Nachweis von cis,trans-Sorbinsäure-ester im zurückgewonnenen Ausgangsprodukt war im vorliegenden Fall bisher nicht möglich.

Von den möglichen Sechsring-Derivaten 40a - d analog Abb. 8 / (25), (27), (31), (33) wurde nur das der Form (25) entsprechende methylsubstituierte VCH-Derivat (40a) in nachweisbarer Menge gebildet.

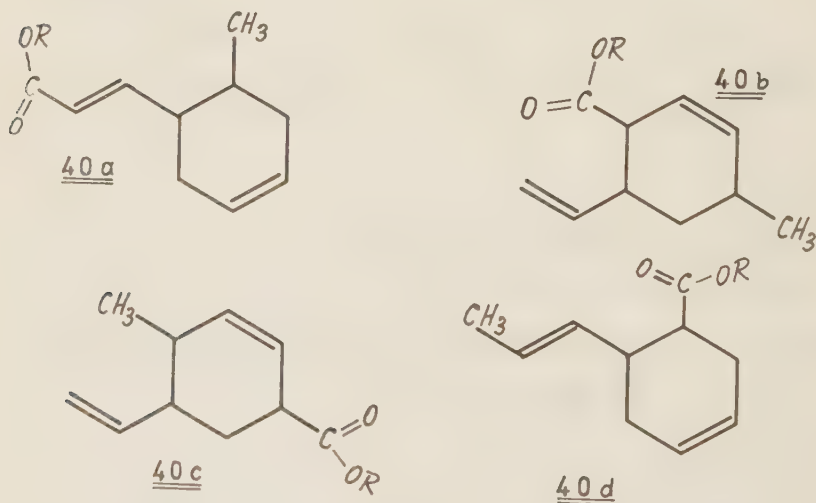


Abbildung 13

Ligand	Versuch (°C)	VCH-: trans-COD-:cis- COD-Derivat	COD-Derivate VCH-Derivate	COD ^{x)} VCH	% Codimere im Reaktions- produkt xx)
Tri-(o-phenyl- phenyl)-phosphit	11	80 36 : 73 : 11	2	30	8 %
	10	60 24 : 48 : 28	3	41	2 %
	9	40 -	-	18	-
Triphenylphosphit	14	80 25 : 62 : 13	3	8	18 %
	13	60 21 : 72 : 7	4	12	10 %
	12	40 13 : 39 : 48	7	7	11 %
Triphenylphosphin	17	80 19 : 62 : 19	4	-	60 %
	16	60 16 : 73 : 11	5	4	40 %
	15	40 10 : 50 : 40	9	3	49 %

Tabelle 3 Codimerisation von Sorbinsäureester und Butadien

Abhängigkeit des 8-Ring/6-Ring-Verhältnisses von der Temperatur und dem zusätzlichen Liganden

x) Verhältnis COD : VCH bei der als "Nebenreaktion" zu beobachtenden Dimerisation von Butadien

xx) Differenz zu 100 % = Oligomere des Butadiens und Polymere

Wie Tabelle 3 zeigt, hängt das Verhältnis der COD-Derivate zu dem VCH-Derivat in ähnlicher Weise vom Liganden und der Temperatur ab, wie das bei der Codimerisation des Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylesters mit Butadien gefundene. Bei höherer Temperatur reagiert zunehmend auch die π -Allyl- π -allylform der C_8 -Kette, so daß steigende Mengen an VCH-Derivaten gebildet werden [10, 12, 13].

Die rein thermische Bildung des VCH-Derivats konnte auch bei den Versuchen mit Sorbinsäuremethylester experimentell ausgeschlossen werden. Sorbinsäureester liefert, bezogen auf die Summe der Codimeren, mehr COD-Derivat als Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester.

Um möglicherweise eine Aussage über den Verknüpfungsrhythmus machen zu können, wurden Butadien, Sorbinsäureester und Äthylen am Nickel-Triphenylphosphin-Katalysator umgesetzt. Neben den bereits erwähnten Reaktionsprodukten sollten aus dieser Umsetzung unter anderem mehrere Decatrienderivate und nach Isomerisierung [15, 16] der ebenfalls anfallenden Zehnringe mehrere Divinylcyclohexanderivate hervorgehen.

Gaschromatographisch ließen sich im entsprechenden Bereich 6 Produkte nachweisen, von denen das Hauptprodukt (43) - 86 % bezogen auf die 6 Produkte - identifiziert werden konnte.

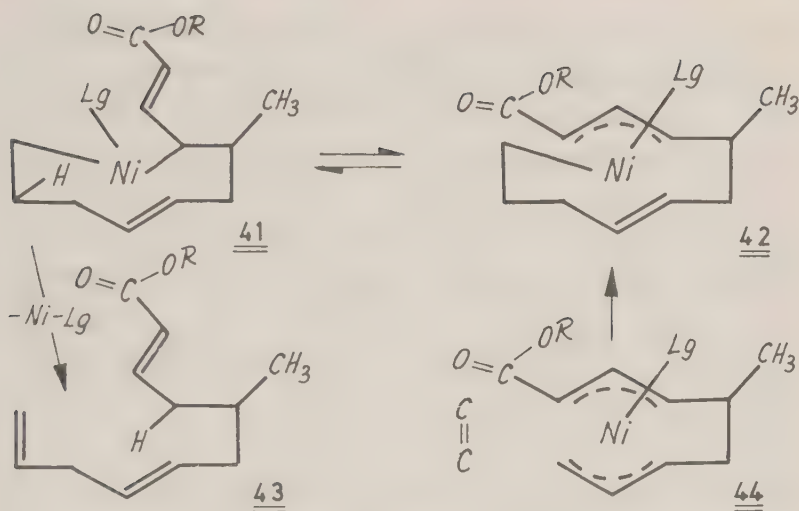


Abbildung 14

In Abbildung 14 ist lediglich die Bildung des Hauptprodukts berücksichtigt. 43 entsteht vermutlich nach Verknüpfung des Sorbinsäureesters mit Butadien am methylsubstituierten C-Atom durch Addition eines Moleküls Äthylen an die unsubstituierte π -Allylgruppe und anschließende Wasserstoffübertragung. Die aus dem cis,trans-Cyclodecadien-1,5-Derivat durch Cope-Umlagerung [15, 16] entstehenden Divinylcyclohexan-Derivate konnten nicht isoliert werden.

IV. Mischoligomerisation von Butadien mit Acrylsäuremethylester

Nach den Untersuchungen über den Einfluß der Esterfunktion auf die Dimerisation von 1,3-Dienen an Nickelkatalysatoren bestand großes Interesse, den Einfluß einer an die Äthylenkomponente gebundenen Esterfunktion auf die Mischoligomerisation von Butadien und Monoolefin zu studieren. Zunächst wurde Acrylsäureester mit Butadien an "Dimerisationskatalysatoren" umgesetzt, nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, daß Acrylsäureester den "Trimerisationskatalysator" deaktiviert. Auch bei Verwendung von "Dimerisationskatalysatoren" mit Triphenylphosphit und Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit als Liganden beobachtet man ein deutliches Zurückgehen der Butadienaufnahme, sobald einer laufenden Butadiendimerisation Acrylsäureester zugesetzt wird. Beim Zutropfen von Maleinsäureester bzw. Fumarsäureester werden die "Dimerisationskatalysatoren" sogar völlig blockiert. Die katalytische Dimerisation von Butadien unterbleibt dann so lange, bis die beiden letztgenannten Ester vollständig in einer Diels-Alder-Reaktion mit Butadien zu disubstituierten Cyclohexenderivaten abreagiert haben.

Orientierende Versuche mit Acrylsäureäthylester an "Dimerisationskatalysatoren" ergaben, daß sich neben den Dimeren und Trimeren des Butadiens und dem durch thermische Reaktion gebildeten Cyclohexencarbonsäureester analog der Mischtrimerisation von Äthylen und Butadien ein Decatrien-1,4,9-derivat [17] und Derivate des Cyclodecadien-(1,5) bilden. Da der Acrylsäureester ein unsymmetrisch substituiertes Äthylenderivat ist, könnten zwei Cyclodecadien- und vier Decatrien-Derivate entstehen, d.h. man muß mit folgenden Reaktionsprodukten rechnen:

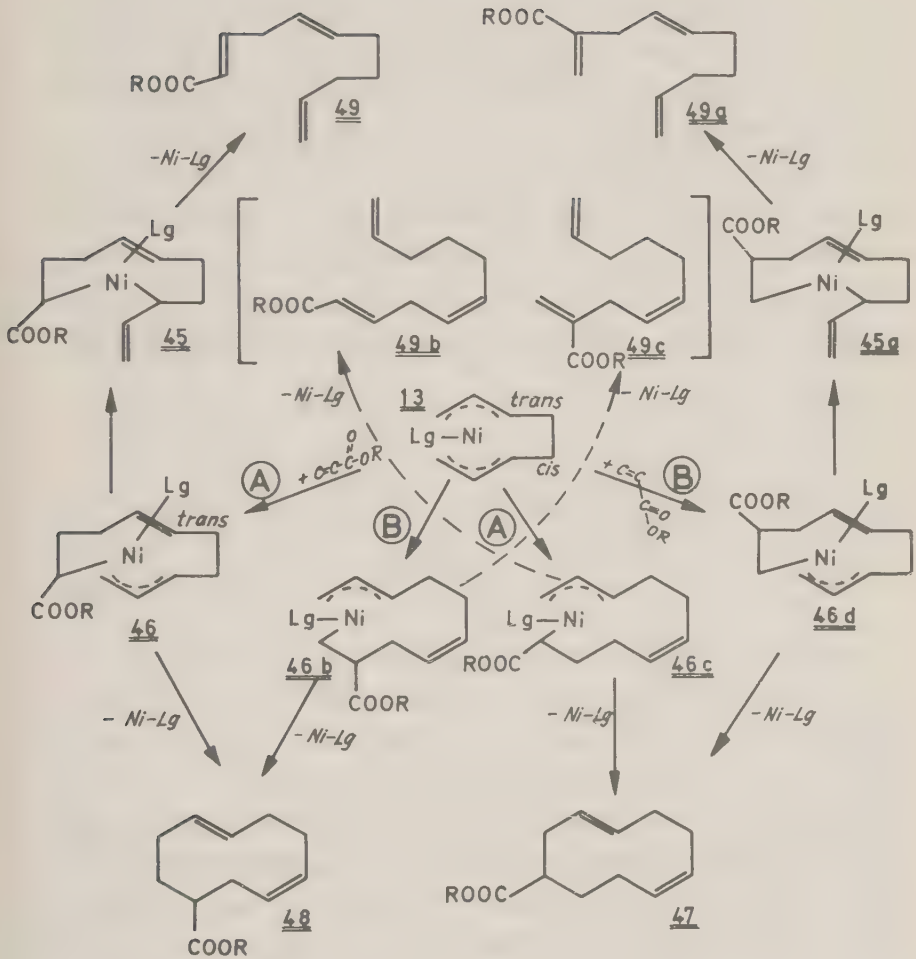


Abbildung 15

Nimmt man an, daß sowohl die cyclischen als auch die offenkettigen Produkte nur die Verknüpfungsfolge A durchlaufen, in der primär das unsubstituierte C-Atom des Acrylesters mit einer $\text{trans-}\pi$ -Allylgruppe der C_8 -Kette verknüpft wird, so sollte sich neben Decatrien-(1,trans-4,9)-carbonsäure-(1)-äthylester (42) nur Cyclodecadien-(1-cis,5-trans)-carbonsäure-9-äthylester (48) bilden. Gaschromatographisch lassen sich aber nach Cope-Umlagerung des Zehnrings [15] zwei isomere Sechsringe (80 : 20) nachweisen, deren Auftreten allerdings nicht eindeutig darauf schließen läßt, daß mehr als ein Cyclodecadienderivat vorgelegen haben muß, da aus einem einheitlichen Zehnring zwei Isomere entstehen können.

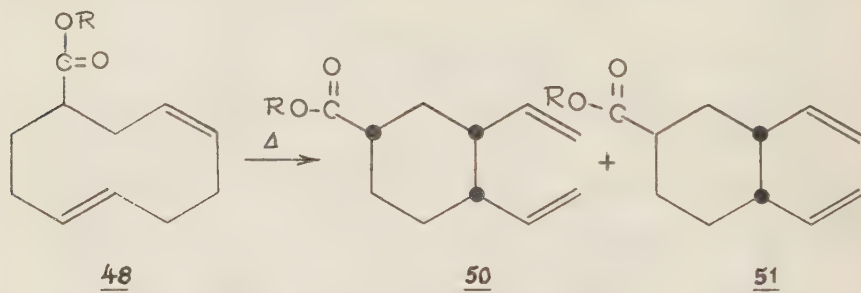


Abbildung 16

Ein Cyclodecadien-(1-cis,5-trans)-carbonsäure-8-äthylester (47) kann nur gebildet werden, wenn bei der ersten C=C-Verknüpfung entweder eine cis- π -Allylgruppe der C_8 -Kette mit dem unsubstituierten oder eine trans- π -Allylgruppe mit dem substituierten C-Atom des Acrylesters reagieren. Diese Möglichkeiten können nach dem jetzigen Stand der Experimente nicht ausgeschlossen werden. Die in Abb. 15 wiedergegebene Reaktionsfolge gemäß A scheint jedoch die wahrscheinlichste zu sein.

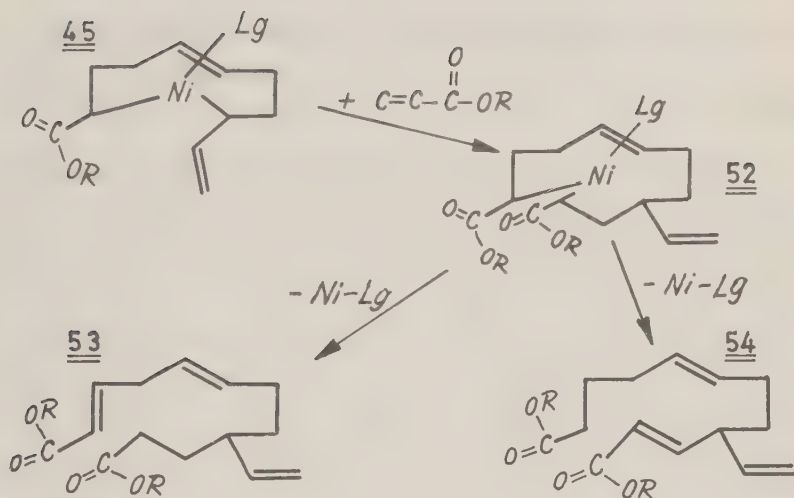


Abbildung 17

Überraschenderweise wurde außerdem gefunden, daß die aus zwei Molekülen Butadien und Acrylsäureester gebildete C_{10} -Kette am Nickel mit einem weiteren Acrylsäureester unter C-C-Verknüpfung reagiert. Bei normalem Aufarbeiten erhält man ein Gemisch von mehreren Isomeren, da die Doppelbindungen der Primärprodukte bei der Destillation durch Spuren von Nickel verschoben werden. Bei der Hydrierung geht das Isomerengemisch in 95 %iger Ausbeute in 3-Äthyldecandicarbonsäure-(1,10)-dimethylester über (vgl. Kap. VI).

Zerstört man den Katalysator jedoch vollständig, wobei wegen der einsetzenden Polymerisation des Acrylsäureesters die Bestimmung der Stoffbilanz sehr erschwert wird, so erhält man ein Produkt,

das nur aus den Isomeren (53) und (54) (80 : 20) besteht.

In weiteren Versuchen (Tabelle 4, Seite 34) untersuchte ich die Produktverteilung in Abhängigkeit vom Liganden und der Temperatur.

Es wurde in diesen Versuchen Acrylsäuremethylester eingesetzt, um möglichst niedrigsiedende Reaktionsprodukte zu erhalten. Dennoch ließ sich beim Aufarbeiten die bereits erwähnte Isomerisierung nicht ganz vermeiden. Versuch 20 führte ich in einer kalibrierten Glasampulle aus, in die der Katalysator, Acrylsäuremethylester und Butadien eingewogen wurden. Bei Versuch 26 ließ ich ein Gemisch aus Acrylsäuremethylester, Benzol und Butadien so langsam zur Katalysatorlösung zutropfen, daß sich das gesamte Butadien umsetzte. Bei allen weiteren Versuchen wurde der Acrylsäuremethylester vorgelegt, anschließend der Katalysator zugegeben und Butadien eingeleitet. Durch diese Arbeitsweise ließ sich der Einfluß der Zutropfgeschwindigkeit auf die Produktverteilung ausschließen.

Wie Tabelle 4 zeigt, sind bei Verwendung von Triphenylphosphit als Liganden die Ausbeute an Cyclodecadien- und Decatrien-Derivaten sehr gering. Die Ausbeute an Decatrien-Derivat nimmt zwar mit steigender Temperatur langsam zu, dafür wird aber oberhalb einer Reaktionstemperatur von 40°C kein Zehnring mehr gebildet. Die gleiche Tendenz zeigt sich bei der Mischoligomerisation von Äthylen und Butadien, die bei höheren Temperaturen mehr Decatrien-(1,trans-4,9) liefert. Wie bereits mehrfach erwähnt, werden bei höheren Temperaturen bevorzugt Reaktionsprodukte gebildet, die sich von einer π -Allyl- σ -Allylform der C_8 - bzw. C_{10} -Kette am Nickel ableiten (vgl. Kapitel II und III) [10].

Bei der Verwendung von Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit als Ligand erhält man relativ höhere Ausbeuten an Cyclodecadiencarbonsäure-ester, d.h. durch Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit wird der Ringschluß zum Cyclodecadienderivat gegenüber der Wasserstoffübertragungsreaktion stärker begünstigt als bei Verwendung von Triphenylphosphit. Die durch die ortho-Substitution verursachte sterische Abschirmung des Nickels gegen den Angriff von z.B. weiterem Acrylester scheint die Wasserstoffübertragungsreaktion zurückzudrängen und zugleich die Addition eines zweiten Moleküls Acrylsäureester an die C_{10} -Kette zu erschweren. Will man bevorzugt Cyclodecadiencarbonsäureester darstellen, so muß man dafür sorgen, daß die Konzentration an Acrylester möglichst niedrig gehalten wird. Im Katalysatorsystem bewirkt der abschirmende Ligand, daß "die Konzentration des Esters im Zwischenkomplex" niedrig bleibt. Zusätzlich sollte die Esterkonzentration von außen her durch die Zugabegeschwindigkeit auf ein Minimum einreguliert werden. Unter diesen Bedingungen überwiegt die Reaktion der monosubstituierten C_{10} -Kette am Nickel zum Cyclodecadien-1,5-Derivat (47) gegenüber der β -Eliminierung des Wasserstoffs unter Bildung offenkettiger Produkte. Wie Versuch 26 zeigt, läßt sich auf diesem Wege auch die thermische Reaktion zwischen Butadien und Acrylsäuremethylester verhindern. Ersetzt man Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit durch Triphenylphosphin, so werden offensichtlich die Zwischenkomplexe an Nickel erheblich stabilisiert und unter sonst gleichen Bedingungen verläuft daher die Reaktion extrem langsam. Erst bei hoher Butadienkonzentration unter Druck und bei höheren Temperaturen setzt die Reaktion wieder ein, dann aber entstehen nach Charbardes [17] Undecatrien-(2,5,10)-säuremethylester, Butadienoligomere, Cyclohexenderivat und hochsiedende Nebenprodukte, die nach unseren Erfahrungen hauptsächlich aus den Dicarbonsäureestern (53) bzw. (54) bestehen.

Ligand	P(ϕ) ₃					P(ϕ -O- ) ₃		
	Versuch	20	21	22	23	24	25	26 ^x
Temperatur °C		20	48	60	70	40	60	60 ^x
Butadien Oligomere		4.8 %	2.8 %	8.5 %	29.1 %	23.2 %	12.1 %	16.0 %
Cyclohexenderivat		-	5.8 %	4.5 %	24.8 %	25.0 %	35.1 %	-
Decatrienderivat (<u>49</u>)		1.0 %	2.5 %	3.7 %	5.5 %	4.1 %	1.7 %	5.1 %
Cyclodecadienderivat (<u>47</u> , <u>48</u>)		2.1 %	3.0 %	-	-	15.8 %	11.1 %	62.7 %
Dicarbonsäureester (<u>53</u> , <u>54</u>)		92.1 %	85.9 %	83.3 %	40.6 %	31.9 %	40.0 %	16.2 %
Reaktionsgeschwindigkeit g Ester/h/g Ni)		0.1	0.6	1.4	1.8	~ 0.08	0.12	0.8
Ausbeute bezogen auf umgesetzten Ester								
Dicarbonsäureester (<u>53</u>) (<u>54</u>)		97.4 %	89.3 %	92.3 %	58.6 %	45.1 %	47.4 %	24.8 %
Cyclodecadienderivat (<u>47</u>) (<u>48</u>)		1.6 %	2.1 %	-	-	15.8 %	9.6 %	69.7 %

Tabelle 4: Produktverteilung bei der Mischoligomerisation von Acrylsäuremethylester in Abhängigkeit vom Liganden und der Temperatur

x) Gemisch von Butadien, Benzol und Acrylsäuremethylester zum Katalysator getropft.

V. Alkylierung von α -substituierten Acrylsäuremethylestern

Die Versuche mit Acrylsäureester hatten gezeigt, daß der Akzeptorcharakter der Esterfunktion in der Äthylenkomponente den Reaktionsablauf entscheidend beeinflusst. Es war naheliegend, auch das Verhalten von Methacrylsäureester unter den gleichen Bedingungen zu untersuchen.

Analog wie bei der Mischoligomerisation von Acrylsäureester mit Butadien waren auch hier neben den Oligomeren des Butadiens ein trans-Decatrien-(1,4,9)-derivat (56a), ein Cyclodecadien-(1,5)-derivat und eventuell methylsubstituierte Homologe von 8-Vinyl-decadien-4,8-(bzw. 3-Vinyl-decadien-(1,6))-dicarbonsäure-1,10-methylester zu erwarten. Überraschenderweise entsteht jedoch als Hauptprodukt ein Undecatrien-(1,5,10)-carbonsäure-(2)-methylester (56). Die Bildung eines Cyclodecadienderivats konnte weder nachgewiesen noch sicher ausgeschlossen werden und wird daher in der Abbildung 18 nicht berücksichtigt.

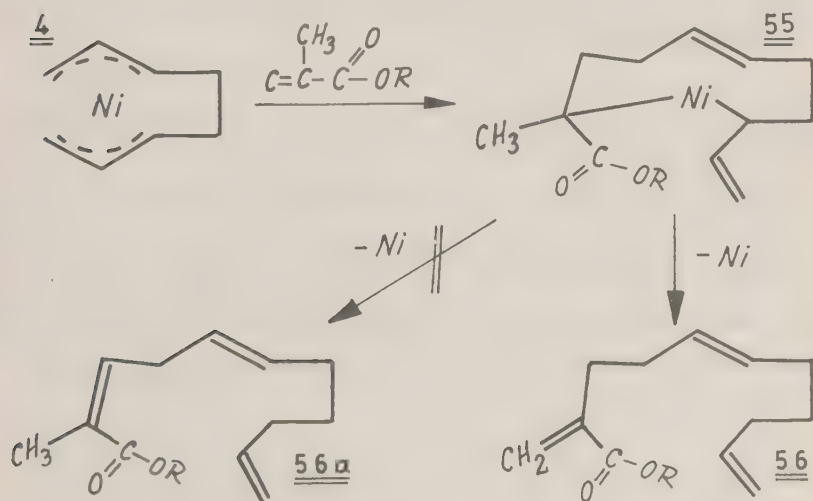


Abbildung 18

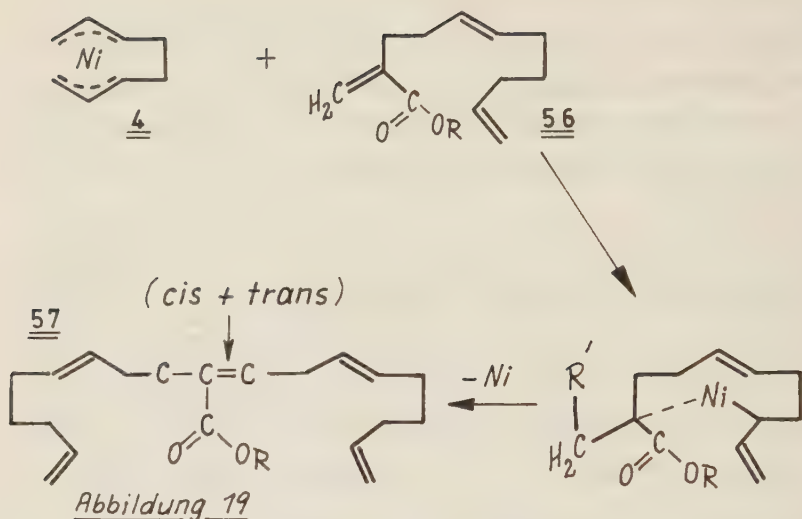
Aus dem Reaktionsschema geht hervor, daß nach der Verknüpfung der C₈-Kette mit einem Molekül Methacrylsäureester ein Wasserstoffatom in 56 aus zwei β -Positionen abstrahiert werden kann. Da praktisch ausschließlich Undecatrien-(1,5,10)-carbonsäure-(2)-methylester (56) anfällt, erfolgt diese Wasserstoffabstraktion offensichtlich ganz bevorzugt aus der Methylgruppe des Zwischenkomplexes (55), während die Abstraktion eines Wasserstoffs aus der Methylengruppe, die zwar zu einem thermodynamisch begünstigten trisubstituierten Olefin (56a) führen würde, unterbleibt. Dieses Verhalten läßt sich u.a. darauf zurückführen, daß ein gut chelatisierendes 1,5-Dien entsteht, dessen endständige Doppelbindungen nur zweifach substituiert ist.

Bei Komplexen des Typs $(R_3P)_2$ -Metall-Olefin ist die geringer werdende Komplexstabilität mit steigender Alkylsubstitution ein bekanntes Phänomen [18]. Zudem beobachtet man bei der Isomerisierung von α,ω -Diolefinen an Nickelkatalysatoren eine bevorzugte Bildung von 1,5-Diolefinen, deren hohe Bildungstendenz auf den Chelateffekt der C=C-Doppelbindungen in 1,5-Stellung zurückgehen dürfte [19].

Möglicherweise bestimmen sterische Effekte und die besseren Ligandeneigenschaften des entstehenden 1,5-Diens den Reaktionsablauf der Katalyse. Da die Verdrängung des zunächst am Nickel komplexierten Triens durch weitere Monomere offenbar schneller verläuft als eine anschließende Isomerisierung der Doppelbindung zum thermodynamisch bevorzugten System, kommt es zur Bildung des Undecatrien-(1,5,10)-carbonsäure-(2)-methylesters.

Dieses Primärprodukt der Reaktion von Butadien mit dem Methacrylsäureester ist ebenfalls ein am α -C-Atom substituierter Acrylsäureester (56). Mit steigender Konzentration 56 im Reaktionsgemisch bilden sich zunehmend hochsiedende Reaktionsprodukte, da das Primärprodukt nochmals durch eine C_8 -Kette alkyliert wird.

Das Gaschromatogramm einer ohne besondere Vorsichtsmaßnahme aufgearbeiteten hochsiedenden Fraktion zeigt bis zu 6 Komponenten, die bei der Hydrierung in ein zu 94 % einheitliches Produkt übergehen. Das 1H NMR-Spektrum dieses 94 %igen Produktes entspricht sehr gut dem eines Nonadecan-carbonsäure-(10)-methylesters (vgl. Kapitel VI). Die zahlreichen Isomeren werden wie bei den Versuchen mit Acrylsäureester durch eine Isomerisierung während der Aufarbeitung gebildet. Entfernt man den Katalysator vor der Destillation vollständig, so erhält man ein Produkt, dessen Gaschromatogramm nur mehr 2 Komponenten (51 : 49) aufweist, die sich anhand des 1H NMR-Spektrums als cis-trans Isomere bezüglich der carbomethoxysubstituierten Doppelbindung des Nonadecapentan-(1,6,10,13,18)-carbonsäure-(10)-methylesters (57) identifizieren ließen.



Den Beweis für diesen Reaktionsablauf lieferte ein Versuch, bei dem fertiges 56 mit Butadien an einem Nickel-Triphenylphosphinkatalysator zu 57 umgesetzt wurde (s. Vers. 39). 57 reagiert vermutlich an der zur Esterfunktion konjugierten Doppelbindung nicht mehr weiter. Höher-molekulare Produkte (5,6 % in Vers. 39) werden wahrscheinlich dadurch gebildet, daß die endständigen Doppelbindungen in untergeordnetem Maße mit Butadien eine Mischoligomerisation eingehen können.

Mit Hilfe von Nickelkatalysatoren können somit in Methacrylester ein bzw. zwei C₈-Ketten eingeführt werden.

Die Abhängigkeit der Produktverteilung bei der Mischoligomerisation von Methacrylsäuremethylester und Butadien von Temperatur und zusätzlichen Liganden wurde in Reihenversuchen untersucht. Die Produktverteilung in Abhängigkeit vom Liganden in bei 60°C ausgeführten Versuchen ist in Tabelle 5 dargestellt.

Ligand	$P(O-\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$P(O-\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	ohne Li- ganden
Butadien- Oligomere	82,8 %	48,7 %	21,6 %	2,3 %
Undecatrien- 1,5,10-Deriv. (<u>56</u>)	7,9 %	29,0 %	55,3 %	67,7 %
Nona-decapentaen- Deriv. (<u>57</u>)	0,1 %	1,9 %	4,1 %	16,8 %
Nebenprodukte und Rückstand	9,2 %	20,4 %	19,0 %	13,7 %
Umsatz an Ester (MME)	1,6 %	4,7 %	13,3 %	11,8 %
Ausbeute an Mischoligomeren bezogen auf um- gesetztes Buta- dien	4,8 %	25,2 %	59,6 %	95,1 %

Tabelle 5 Abhängigkeit der Produktverteilung vom zusätzlichen Liganden. Reaktionstemperatur 60°C. Katalysator und Ester vorgelegt, Butadien eingeleitet.

Tabelle 6 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten der Oligomerisation und der Mischoligomerisation von der Temperatur und dem Liganden am Nickel.

Temperatur	g Butadien /h/g Ni in Mischoligomeren			(in Butadien- oligomeren)
	$P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$P(-O\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	ohne Li- ganden
40	0,4 (15,2)	0,8 (2,0)	-	3,6 (0,16)
60	1,0 (19,5)	2,6 (7,6)	5,9 (4,0)	4,8 (0,24)
80	2,6 (77,2)	15,8 (14,3)	5,8 (10,9)	5,2 (2,3)

Tabelle 6 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten vom Li-
ganden am Nickel und von der Temperatur.

Das gefundene Verhältnis von Mischoligomeren zu Oligomeren zeigt qualitativ die gleiche Abhängigkeit vom Liganden, wie sie bereits bei der Mischoligomerisation von Butadien und Äthylen gefunden wurde [10]. In allen Fällen nimmt der Anteil der Oligomeren aus Butadien mit zunehmendem Akzeptorcharakter des Liganden zu. Wie bei der Mischoligomerisation von Äthylen mit Butadien liefert der Trimerisationskatalysator die höchsten Ausbeuten an Mischoligomeren bezogen auf umgesetztes Butadien.

Die sterische Abschirmung des Nickels durch Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit bewirkt bei der Reaktion von Methacrylsäureester mit Butadien ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit der Mischoligomerisation. Im Vergleich zu den Ergebnissen mit anderen Katalysatoren werden bevorzugt "reine" Cyclooligomere des Butadiens gebildet.

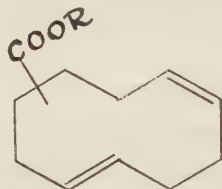
Die Reaktionsgeschwindigkeit der Mischoligomerisation nimmt bei einer Reaktionstemperatur von 60°C mit steigendem Donatorcharakter des Liganden zu. Am "nackten Nickel" verläuft die Reaktion deutlich langsamer als am Katalysator mit Triphenylphosphin als Liganden.

Naturgemäß nimmt, wie auch Tabelle 6 zeigt, die Reaktionsgeschwindigkeit der Oligomerisation und der Mischoligomerisation bei allen Katalysatoren mit steigender Temperatur zu. Die eingeklammerten Zahlen geben die Reaktionsgeschwindigkeit der "reinen" Oligomerisation des Butadiens wieder. Auffallend ist der starke Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit der Mischoligomerisation zwischen 60°C und 80°C bei Triphenylphosphit als Ligand. Dieser Sprung beruht möglicherweise auf zwei Effekten: 1. Bei höherer Temperatur nimmt die Butadienkonzentration im Reaktionsgemisch ab, wodurch die Fixierung des Methacrylsäureesters am Nickel begünstigt wird. 2. Gleichzeitig verläuft die Wasserstoffübertragung unter β -Eliminierung eines Wasserstoffs bei erhöhter Temperatur schneller.

Verwendet man "nacktes" Nickel oder Nickel/Triphenylphosphin als Katalysator, dann beeinflussen die Fixierung des Methacrylsäureesters oder die Stabilität des Zwischenprodukts das Reaktionsgeschehen so, daß weniger Oligomere des Butadiens gebildet werden. Verwendet man diese Katalysatoren für die Umsetzung von Acrylsäureester, so werden offensichtlich so stabile Komplexe gebildet, daß es zu keinem nennenswerten katalytischen Reaktionsablauf mehr kommen kann.

VI. Zur Isolierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte

1. a) Cis,trans-Cyclodecadiencarbonsäuremethylester



48 bzw. 49

Da sich cis,trans-Cyclodecadien-1,5-derivate oberhalb 80°C zu Derivaten des 1,2-Divinylcyclohexans umlagern [15], konnte das Reaktionsprodukt Fraktion II aus Versuch 26 destillativ nicht weiter angereichert werden. Durch Kristallisation konnte dieses Cyclodecadien-Derivat nicht gereinigt werden, so daß das durch Decatrien-(1,4,9)-carbonsäure-(1)-methylester und wenig 3,4-Divinylcyclohexancarbonsäuremethylester verunreinigte Reaktionsprodukt direkt zur Identifizierung herangezogen werden mußte.

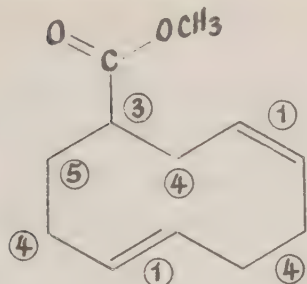
Zur GC-Analyse wurden 0,52 g der Fraktion II aus Versuch 26 bei 50°C unter Normaldruck mit Raneynickel hydriert.

Wasserstoffaufnahme: 128 Ncm³ innerhalb von 12 h
ber.: 120 Ncm³ (für ein 100%iges Produkt)

Das Gaschromatogramm zeigt neben einem Hauptpeak (90 %) zwei weitere Komponenten: 3,4-Diäthylcyclohexancarbonsäure- (1,5 %) und Decancarbonsäure-(1)-methylester (7,5 %).

$n_D^{20} = 1,4918$ (90 %iges Produkt)

60 MC ^1H NMR-Spektrum:



Protonen- art	τ	Anzahl der Pro- tonen	
		gef.	ber.
1	4,60	4,0	4
2	6,39	2,8	3
3	7,61	11,2	11
4	8,04		
5	8,24		

(48) bzw. (49)

IR-Spektrum:

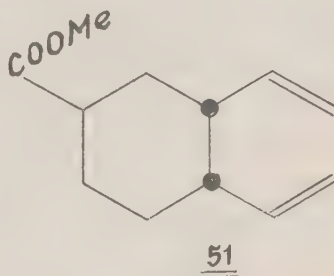
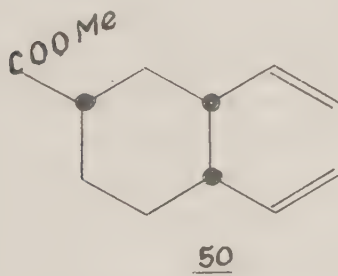
trans-Doppelbindung

C-H out of plane Schwingung: 975 cm^{-1}

cis-Doppelbindung

C-H out of plane Schwingung: 705 cm^{-1}

1. b) 3,4-Divinylcyclohexancarbonsäuremethylester, 2 Isomere mit
wahrscheinlich folgender Struktur:



35 g des aus Versuch 26 (Fraktion II) erhaltenen cis,trans- (bzw. trans,cis)-3,7-Cyclodecadienylcarbonsäuremethylesters wurden bei 120°C thermisch umgelagert und der Brechungsindex während der Umlagerung verfolgt.

t (h)	0	1	2	3	4	5
n_D^{20}	1,4918	1,4867	1,4826	1,4806	1,4798	1,4798

Bei der gaschromatographischen Untersuchung findet man bei Verwendung einer 50 m CW 20 M Säule ein Isomerenverhältnis 20 : 80.

Die Destillation an einer 1 m Drehbandkolonne ergab 28 g einer Hauptfraktion Sdp._{15 mm} 128°C; $n_D^{20} = 1,4765$ (95 %ig laut GC)

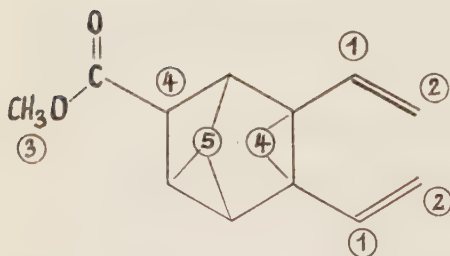
Der Molekülpeak 194 im Massenspektrum entspricht der Summenformel $C_{12}H_{18}O_2$.

IR-Spektrum

Vinylgruppen C-H out of plane Schwingung: 910 cm⁻¹ u. 990 cm⁻¹

60 MC ¹H-NMR-Spektrum

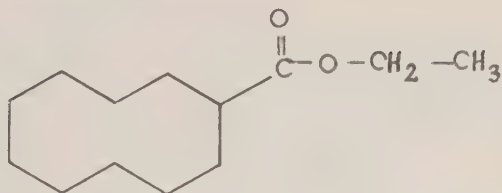
Protonenart	τ	Anzahl der Protonen gef.	ber.
1	4,24	2,2	2
2	5,0	3,8	4
3	6,42	2,8	3
4	7,64	9,2	9
5	8,28		



50

51

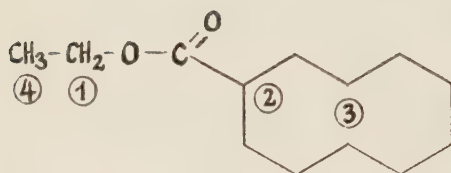
2.) Cyclodecancarbonsäureäthylester



11,2 g Ni(COD)_2 (ca. 41 mmol) und 22,2 g Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit (ca. 41 mmol) wurden in 100 ml Benzol gelöst, Butadien eingeleitet, auf 80°C erwärmt und bei dieser Temperatur während 30 h 95 g Acrylsäureäthylester in 100 ml Benzol zugegeben. Nach 45 h Gesamtreaktionszeit scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch ein weißer Schaum (Polyacrylester) ab. Vom Schaum wurde abfiltriert, der Katalysator zerstört (vgl. Versuch 1, Seite 63) und anschließend von Resten des Katalysators abfiltriert. Die zwischen 45°C und $80^\circ\text{C}/0,001$ Torr siedende Fraktion wurde gesondert aufgefangen. Von dieser Fraktion wurden 137 g in einem 500 ml Autoklaven bei 20°C und einem Anfangsdruck von 100 atm mit Raneynickel während 5 Tagen hydriert. Das Gaschromatogramm zeigt neben Cyclooctan 7 weitere Komponenten. 80 g des hydrierten Produktes wurden mit Pt bei 60°C unter Normaldruck nochmals hydriert, dabei werden innerhalb von 2 Tagen weitere 4,8 l Wasserstoff aufgenommen. Bei der anschließenden Drehbanddestillation erhält man 35 g einer Hauptfraktion Sdp._{15 mm} 146°C ; $n_D^{20} = 1,4682$ (99 % laut GC)

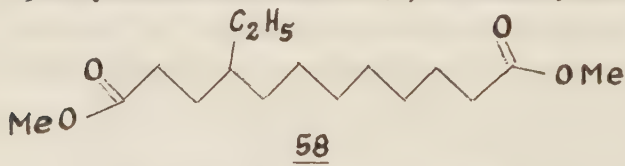
Der Molekülpeak 212 im Massenspektrum entspricht der Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$.

60 MC ^1H NMR-Spektrum



Protonen- art	τ	Anzahl der Pro- tonen	
		gef.	ber.
1	5,94	1,8	2
2	7,43	0,5	1
3	8,45	18,4	18
4	8,78	3,3	3

3.) 3-Äthyldecandicarbonsäure-(1,10)-dimethylester



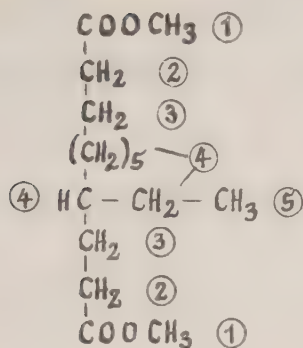
Aus Versuch 20 wurde die zwischen 110°C und 120°C bei 0,0001 Torr siedende Fraktion gesondert aufgefangen und untersucht. Das Gaschromatogramm zeigt 6 Peaks. Die Isomerisierung der Doppelbindungen wird durch Spuren von Nickel während des Destillierens bewirkt.

6,1 g (22,1 mmol) dieser Fraktion nehmen in glatter Reaktion bei der Hydrierung mit Raneynickel in Hexan 1,41 Nl (63 mmol) Wasserstoff auf.

Die Verbindung ist laut GC 96-%ig.

Der Molekülpeak 280 im Massenspektrum vor der Hydrierung entspricht der Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$.

60 MC ^1H NMR-Spektrum der hydrierten Verbindung (58)



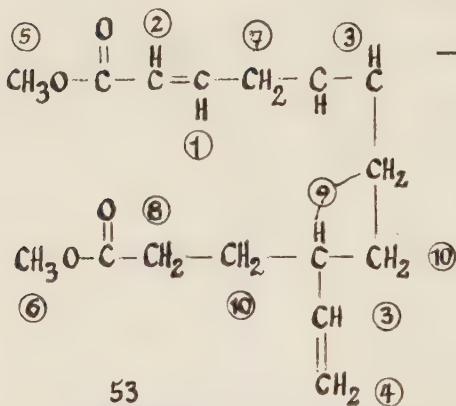
Protonen- art	τ	Anzahl der Pro- tonen	
		gef.	ber.
1	6,41	6,1	6
2	7,78	4,3	4
3	8,4	16,7	17
4	8,73		
5	9,15	2,9	3

58

Bei einem zu Versuch 20 analogen Versuch wurde der Katalysator mit 100 ml 5 nH₂SO₄ unter Zusatz von 0,5 ml H₂O₂ (30 %ig) vollständig zerstört. Den zum größten Teil polymerisierten überschüssigen Acrylsäureester zentrifugierte ich ab und destillierte anschließend im Hochvakuum. Die zwischen 110-120°C und 0,0001 Torr siedende Fraktion besteht laut gaschromatographischer Analyse aus zwei Komponenten (20 : 80). Das ^1H NMR-Spektrum dieses Gemischs stimmt sehr gut mit dem des 8-Vinyl-decadien-(1,4)-dicarbonsäure-(1,10)-methylesters überein.

100 MC ^1H NMR-Spektrum des Gemisches:

Protonen- art	τ	Anzahl der Pro- tonen	
		gef.	ber.
1	3,07	1,0	1
2	4,21	4,0	4
3	4,54		
4	4,96	2,2	2
5	6,39	6,2	6
6	6,46		
7	7,16	1,5	2
8	7,78	5,4	5
9	8,02		
10	8,48	3,7	4



Hauptkomponente 80 %

IR-Spektrum des Gemisches:

Vinylgruppe C-H out of plane Schwingung: 910 cm^{-1}
 990 cm^{-1}
 trans-Doppelbindung C-H out of plane Schwingung: 970 cm^{-1}

4.) Undecatrien-(1,5,10)-carbonsäure-(2)-methylester



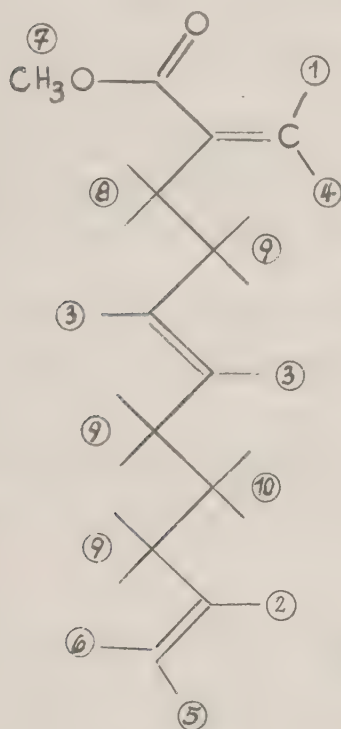
Fraktion II aus Versuch 31 (Sdp. 0,0001 Torr 50-150°C) wurde bei 15 Torr an einer 1 m Vigreux-Kolonne destilliert. Die bei 130°C-132°C siedende Fraktion (34 g) ist laut GC 95,6 %ig, $n_D^{20} = 1,4654$. Der Molekülpeak 208 im Massenspektrum entspricht der

Summenformel $C_{13}H_{20}O_2$.

IR-Spektrum der nicht hydrierten Verbindung (56):

Vinylidengruppe C-H out of plane Schwingung: 830 cm^{-1}
 Vinylgruppe C-H out of plane Schwingung: 910 cm^{-1}
 990 cm^{-1}
 trans-Doppelbindung C-H out of plane Schwingung: 968 cm^{-1}

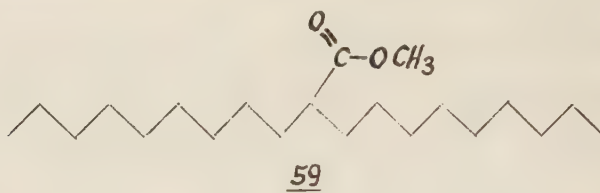
100 MC ^1H NMR-Spektrum



Protonen- art	τ	Anzahl der Pro- tonen	
		gef.	ber.
1	3,90	0,9	1
2	4,21	1,1	1
3	4,52	2,9	3
4	4,59		
5	5,04	1,9	2
6	5,08		
7	6,33	2,7	3
8	7,69	8,2	8
9	7,92		
10	8,55	2,3	2

56

5.) Nonadecancarbonsäure-(10)-methylester



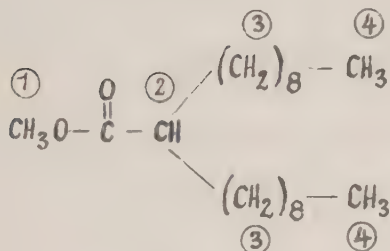
Bei einigen Versuchen (siehe Vers. 39, 36, 35) mit Methacrylsäuremethylester wurde die bei 150°C 10^{-4} Torr siedende Fraktion abgetrennt und untersucht. Das Gaschromatogramm zeigt stets mehrere Peaks in wechselnden Verhältnissen. Nach der Hydrierung erhält man jedoch eine zu 94 % einheitliche Verbindung (n_{D}^{20} : 1,4438).

2,4 g des isomeren Gemischs (ca. 7,6 mmol) wurden mit Raney-nickel in Hexan bei 50°C und Normaldruck hydriert. In glatter Reaktion werden zunächst innerhalb von 4 h 670 Ncm^3 (ca. 30 mmol) Wasserstoff aufgenommen.

In weiteren 10 h werden nochmals $165 \text{ Ncm}^3 \sim 7,4 \text{ mmol}$ Wasserstoff aufgenommen. Laut GC ist die Verbindung danach zu 94 % einheitlich. ($n_{\text{D}}^{20} = 1,4438$)

Die Molekülpeaks 316 vor der Hydrierung und 326 nach der Hydrierung entsprechen den Summenformeln $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2$ bzw. $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$.

100 MC ^1H NMR-Spektrum der hydrierten Verbindung



Protonenart	τ	Anzahl der Protonen	
		gef.	ber.
1	6,48	2,9	3
2	7,75	1,3	1
3	8,73	31,4	32
4	9,12	6,4	6

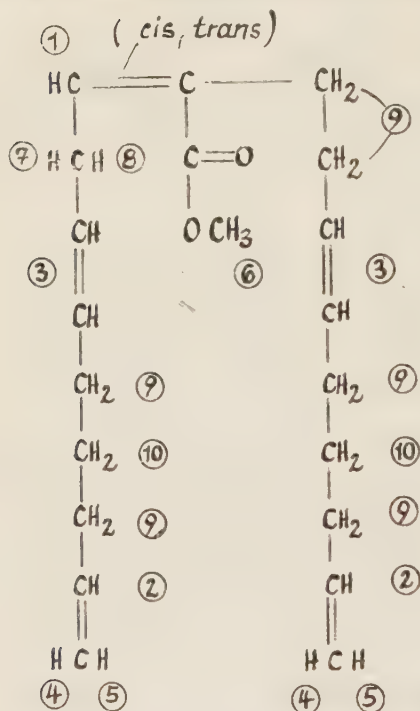
59

Zerstört man den Katalysator unter Zusatz von H_2O_2 vollständig, wobei überschüssiger Methacrylsäuremethylester polymerisiert, so läßt sich die Isomerisierung während der Destillation vermeiden. Gaschromatographisch lassen sich nur noch zwei Isomere (51 : 49) nachweisen. n_D^{20} : 1,4860 (95 %ig).

IR-Spektrum der ungesättigten Isomeren:

Vinylgruppen C-H out of plane Schwingung: 910 cm^{-1}
 986 cm^{-1}
 trans-Doppelbindung C-H out of plane Schwingung: 967 cm^{-1}

60 MC ^1H NMR-Spektrum des Isomerengemischs:



Protonenart	τ	Anzahl der Protonen	
		gef.	ber.
1	3,29	0,5	0,5 ^{x)}
2	4,2	6,4	6,5 ^{x)}
3	4,59		
4	5,07	3,9	4,0
5	5,12		
6	6,39	2,7	3,0
7	6,90	2,2	2,0
8	7,18		
9	8,04	11,7	12,0
10	8,55	4,6	4,0

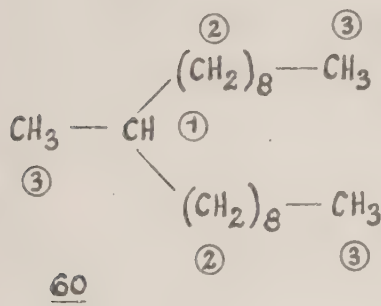
x) Da nur bei der cis-Form das Proton 1 durch die Estercarbonylgruppe stark entschirmt wird, findet man entsprechend der GC-Analyse (cis : trans 50 : 50) bei 3,29 τ nur 0,5 Protonen

Es handelt sich also um einen Nonadecapentaen-(1,6-cis- bzw. trans-10,13,18)-carbonsäure-(10)-methylester.

Das Gemisch der bei der Katalyse anfallenden ungesättigten Carbonsäureester wurde mit LiAlH_4 zum Alkohol hydriert, der Alkohol mit p-Toluolsulfochlorid verestert, das Tosylat mit LiAlH_4 zum Kohlenwasserstoff reduziert. Anschließend wurden die Doppelbindungen in Gegenwart von Raney-Nickel bei 20°C unter Normaldruck hydriert. Unter diesen Bedingungen ist die quantitative Hydrie-

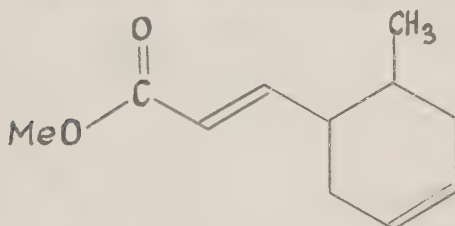
rung der trisubstituierten Doppelbindungen nicht zu erwarten. Im Massenspektrum werden daher die Molekülpeaks 280 und 282 gefunden. Bevorzugt werden C_8 - und C_9 -Bruchstücke abgespalten. Im Gaschromatogramm werden neben 90,6 % des hydrierten Produktes zwei weitere Komponenten von 3,1 % und 5,3 % gefunden.

100 MC ^1H NMR-Spektrum des 10-Methylnonadecans:



Proto- nenart	τ	Anzahl der Pro- tonen	
		gef.	ber.
1	8,4	32,8	33
2	8,73		
3	9,1	9,2	9

6.) 2-(6-Methylcyclohexen-(3)-yl)-acrylsäuremethylester



40a

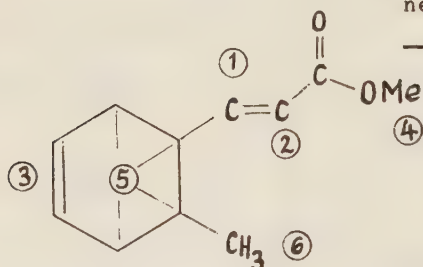
(40a) wurde destillativ im Gemisch mit den entsprechenden COD-Derivaten vom COD und CDT abgetrennt (Versuch 13). Da eine weitere destillative Anreicherung auf Grund der kleinen Siedepunktunterschiede nicht möglich ist, wurde das Gemisch in Pentan gelöst und auf -78°C gekühlt, dabei fällt (40a) in reiner Form kristallin an. n_D^{20} : 1,4863. Smp. $5 - 7^\circ\text{C}$.

Der Molekülpeak 180 im Massenspektrum entspricht der Summenformel $C_{11}H_{16}O_2$.

IR-Spektrum:

trans-Doppelbindung C-H out of plane Schwingung: 980 cm^{-1}

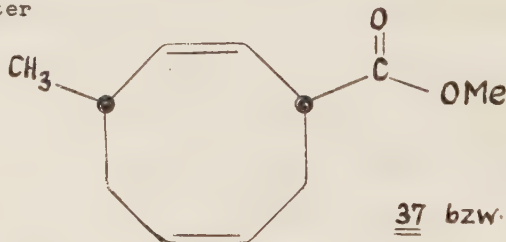
60 MC $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum:



40a

Protonenart	τ	Anzahl der Protonen	
		gef.	ber.
1	3,15	0,8	1
2	4,22	0,6	1
3	4,36	2,3	2
4	6,40	2,9	3
5	7,78	6,3	6
6	9,11	3,1	3

7.) cis-8-Methyl-cycloocta-cis,cis-(1,5)-dien-carbonsäure-(3)-methylester



37 bzw. 38

Vom Destillat aus Versuch 16 destillierte ich an einer 1 m Vigreux-Kolonne Benzol, VCH, COD und Sorbinsäuremethylester ab (Sdp. $_{15\text{ mm}}$ bis 60°C). Aus dem Rückstand ließen sich durch Präparative Gaschromatographie 35 und 37, 38 isolieren. Bedingungen der gaschromatographischen Trennung: 2 m P 4000 4 mm ϕ

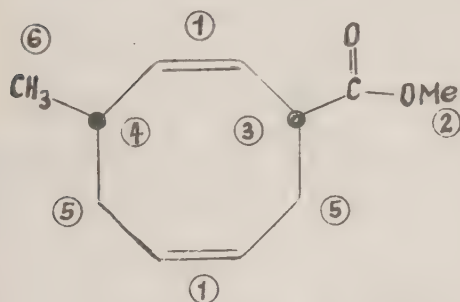
15 % isotherm 170°C Strömungsgeschwindigkeit 75 ml/min.

Retentionszeit: VCH-Derivat < trans-COD-Derivat < cis-COD-Derivat (DC 200 50 m)

Retentionszeit: cis-COD-Derivat < VCH-Derivat < trans-COD-Derivat (CW 20 M 50 m).

Der Molekülpeak 180 im Massenspektrum entspricht der Summenformel $C_{11}H_{16}O_2$.

100 MC 1H NMR-Spektrum



37 bzw. 38

Protonenart	τ	Anzahl der Protonen	
		gef.	ber.
1	4,54	3,6	4
2	6,37	3,7	4
3			
4	7,23	5,6	5
5	7,8		
6	8,96	3,1	3

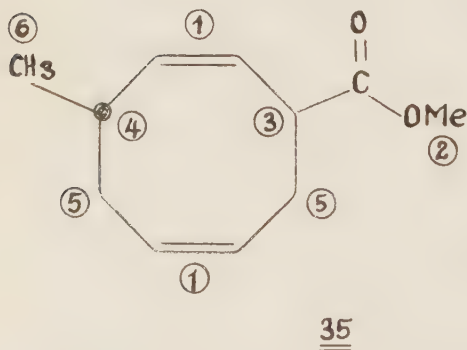
8.) trans-(8)-Methyl-cycloocta-cis,cis-(1,5)-dien-carbonsäure-(3)-methylester



(35) wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert (vgl. S. 54).

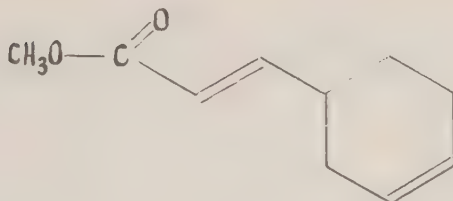
Der Molekülpeak 180 im Massenspektrum entspricht der Summenformel $C_{11}H_{16}O_2$.

100 MC 1H NMR-Spektrum



Protonenart	τ	Anzahl der Protonen	
		gef.	ber.
1	4,45	4,1	4
2	6,37	4,0	4
3	6,37		
4	7,25	5,0	5
5	7,9		
6	8,96	2,9	3

9.) 2-(Cyclohexen-(3)-yl)-acrylsäuremethylester



25

An einer 1 m Vigreux-Kolonne wurden vom Destillat aus Versuch 1 VCH, COD_g Benzol abdestilliert (Sdp._{15 mm} bis 55°C). Der Rückstand 85 g wurde in 100 ml Pentan gelöst und auf -80°C gekühlt, dabei kristallisierte (25) aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren erhält man 35,2 g (25). (laut GC 99,5 %)

Smp. -34 bis -37°C; $n_D^{20} = 1,4951$

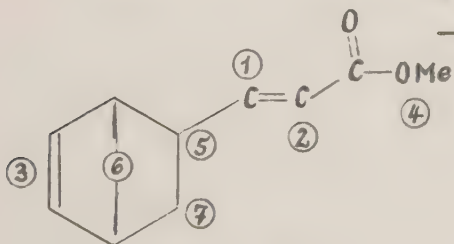
Der Molekülpeak 166 im Massenspektrum entspricht der Summenformel $C_{10}H_{14}O_2$

IR-Spektrum

trans-Doppelbindung C-H out of plane Schwingung: 977 cm⁻¹

cis-Doppelbindung C-H out of plane Schwingung: 650 cm⁻¹

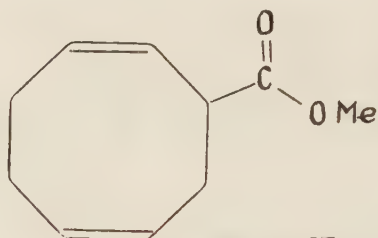
60 MC ¹H NMR-Spektrum



25

Protonenart	τ	Anzahl der Protonen	
		gef.	ber.
1	3,02	1,0	1
2	4,19	0,6	1
3	4,31	2,4	2
4	6,34	2,8	3
5	7,62	1,4	1
6	7,95	3,7	4
7	8,24	2,1	2

10.) Cycloocta-cis,cis-1,5-dien-carbonsäure-(3)-methylester

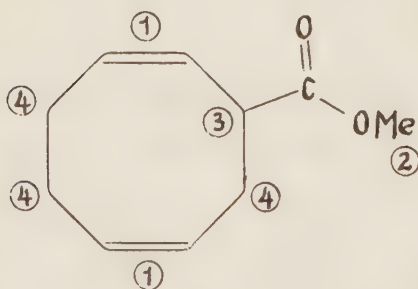


32 $\equiv$ 26

An einer 1 m Vigreux-Kolonnen wurden vom Destillat aus Versuch 4 Benzol und Butadiencarbonsäureester abgetrennt (Sdp. 15 mm bis 50°C). Aus dem Rückstand wurde (26) = (32) (laut GC 80 %, Rest (25)) durch Präparative Gaschromatographie abgetrennt.

Bedingungen der Trennung: 2 m P 4000 $14\text{ mm } \varnothing$ 15 % stationäre Phase isotherm 170°C , Strömungsgeschwindigkeit 75 ml/min.

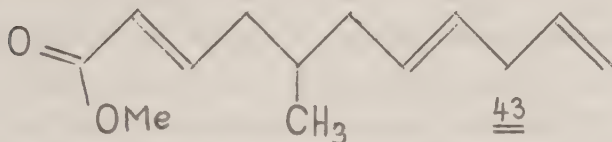
60 MC ^1H NMR Spektrum



26 32

Protonenart	τ	Anzahl der Protonen	
		gef.	ber.
1	4,44	4,0	4
2	6,37		
3	6,40	3,9	4
4	7,7	6,1	6

11.) 4-Methyl-decatrien-(1,6,9)-carbonsäure-(1)-methylester



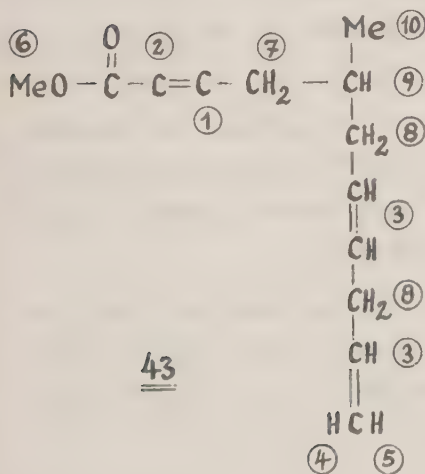
(43) wurde durch präparative Gaschromatographie in reiner Form isoliert aus Versuch 18 Fraktion II.

Bedingungen der gaschromatographischen Trennung:

6 m CW 20 M, 20 mm ϕ , 20 % stationäre Phase, isotherm 230°C
Strömungsgeschwindigkeit 1,0 l/min.

Der Molekülpeak 208 entspricht der Summenformel $C_{13}H_{20}O_2$.

60 MC 1H NMR-Spektrum



Protonenart	τ	Anzahl der Protonen	
		gef.	ber.
1	3,08	1,1	1
2	4,2	3,8	4
3	4,58		
4	5,05	2,1	2
5	5,07		
6	6,38	2,9	3
7	7,28	2,1	2
8	7,83	5,0	5
9	8,05		
10	9,07	3,0	3

Z u s a m m e n f a s s u n g

=====

1. a) Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester bzw. Sorbin-säuremethylester reagieren mit Butadien an Nickel(0)-katalysatoren unter Bildung von codimeren Derivaten des Vinylcyclohexens bzw. des Cyclooctadiens-(1,5).

b) Die Produktverteilung wird entscheidend durch den Akzeptor- bzw. Donatorcharakter der zusätzlich am Nickel gebundenen Liganden bestimmt. Die Ausbeuten an COD-Derivaten nehmen mit steigenden Donatoreigenschaften der Liganden zu.

2. Die Mischoligomerisation von Acrylsäureestern mit Butadien an Nickel-(0)-katalysatoren liefert je nach Art des Katalysators und Reaktionsbedingungen als Hauptprodukt entweder einen Cyclodecadiencarbonsäureester oder aber zwei Vinyldecadiendicarbonsäureester (aus zwei Butadienen und zwei Acrylestern).

a) Die günstigsten Bedingungen für die Synthese des 10-Ringderivates sind Temperaturen um 60°C, niedrige Konzentration an Acrylsäureester, und Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit als zusätzlicher Ligand am Nickel.

b) Das offenkettige Produkt wird bevorzugt gebildet, wenn man Triphenylphosphit als zusätzlichen Liganden einsetzt und bei höheren Konzentrationen an Ester sowie bei Temperaturen um 20°C arbeitet.

3. a) Methacrylsäuremethylester und Butadien lassen sich mit Hilfe von Katalysatoren des Nickel(o) mit hoher Selektivität zu Undecatrien-(1,5,10)-carbonsäure-(2)-methylester zusammenlagern.
- b) Der Undecatrien-(1,5,10)-carbonsäure-(2)-methylester reagiert mit weiterem Butadien und man erhält in hohen Ausbeuten zum Nonadecapentaen-(1,6,10,13,18)-carbonsäure-(10)-methylester.
- c) Bezogen auf umgesetztes Butadien nehmen die Ausbeuten an Mischoligomerisat mit steigendem Donatorcharakter des zusätzlichen Liganden zu.
- d) Methacrylsäuremethylester reagiert im Gegensatz zum Acrylsäuremethylester auch an "nacktem" Nickel mit Butadien.

B. Experimenteller Teil

=====

I. Allgemeine Hinweise

Alle bei meinen Untersuchungen eingesetzten Katalysatorsysteme zersetzen sich in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff. Alle Versuche müssen daher unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt werden. Als Schutzgas diente Argon [20].

Das bei der Herstellung der Katalysatoren benutzte Benzol wurde jeweils über Calciumchlorid und Natriumdraht vorgetrocknet, und anschließend in einer Kreislaufapparatur unter Argon über Natrium/Kalium-Legierung von letzten Feuchtigkeitsspuren, gelöstem Sauerstoff und Thiophen befreit.

Butadien leitete man zum Trocknen durch eine Waschflasche mit Monoäthoxydiäthylaluminium.

Käufliches Nickelacetylacetonat entwässerte ich unter Zusatz von Acetylaceton durch Azeotropdestillation mit Toluol.

Triphenylphosphin war in reiner Form vorrätig. Triphenylphosphit und Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit wurden nochmals bei 10^{-4} Torr destilliert. Das Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit löste man anschließend in absolutem Benzol und fällte mit Pentan.

Monoäthoxydiäthylaluminium stellte ich aus Triäthylaluminium und Äthanol her. Das Rohprodukt wurde bei $50^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr destilliert.

Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, Fumarsäurediäthylester, Crotonsäureäthylester und Maleinsäuredimethyl-

ester trocknete ich über wasserfreiem Natriumsulfat. Anschließend wurden die Ester destilliert und unter Argon aufbewahrt.

Sorbinsäuremethylester erhielt ich durch Veresterung käuflicher Sorbinsäure.

Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1) stellte ich aus Acrolein und Malonsäure her [21]. Die rohe Butadien-(1,3)-carbonsäure veresterte ich und reinigte das Produkt durch Destillation an einer 1 m Vigreux-Kolonne (Sdp.₂₅ 77 - 80°).

II. Codimerisation von Butadien mit Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester

Versuch 1

4,38 g (17,05 mMol) Nickelacetylacetonat (NiAc_2) und 9,18 g (17,05 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit, in einem Gemisch von 50 g Benzol und 7,5 g Butadien gelöst, versetzte ich bei 0°C tropfenweise unter Rühren mit 4,5 g (34,6 mMol) Monoäthoxydiäthylaluminium. Die grüne Farbe des Nickelacetylacetonats verschwand und die Lösung färbte sich dunkelrot. Nach 1 1/2 Std. überführte ich die Katalysatorlösung in einen 2 l Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter und leitete in den Kolben Butadien ein. Anschließend wurde auf 80°C aufgeheizt und diese Temperatur mit einem Stebthermostaten bei 80°C $\pm$ 2°C konstant gehalten. Jetzt tropfte ich den Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester langsam zu. Die orange Katalysatorlösung färbte sich tiefrot. Dabei sank zwar die Butadienaufnahme ab, sie war aber selbst dann noch deutlich zu beobachten, wenn 10 ml (85 mMol) innerhalb von 30 Sek.

zugegeben werden. Insgesamt gab ich 62,5 g Butadiencarbonsäure-ester innerhalb von 8 Std. zu.

Nach 8 Stunden wurde der Kolben auf 0°C abgekühlt, 10 ml konzentrierte Salzsäure sowie 20 ml Wasser zugegeben, und eine Stunde lang Luft durch das Reaktionsgemisch geleitet. Anschließend trennte ich die organische Phase ab, wobei wechselnde Mengen ^{x)} an Benzol zur besseren Entmischung zugesetzt wurden. Dann wusch ich mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser neutral, trocknete über Natriumsulfat und destillierte im Hochvakuum (10^{-4} Torr) von Resten des Katalysators ab.

Destillat: 380,6 g GC Nr. 5 ^{xx)}

Sdp._{0,0001} bis 85°C (Badtemperatur bis 160°C)

Rückstand 14,9 g (höhere Oligomere und Polymere)

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes: ^{xxx)}

VCH	5,5 g	1,7 %	Umsatz an Butadien-
?	1,8 g	0,6 %	(1,3)-carbonsäure-
COD	206,0 g	65,8 %	(1)-methylester ^{xxxx)}
VCH-Deriv. (<u>25</u>)	67,9 g	21,6 %	57,6 g = 92,2 %
COD-Deriv. (<u>32</u>)	17,5 g	5,6 %	
Rückstand	14,9 g	4,7 %	
	313,6 g	100,0 %	

- x) Bei der Auswertung der GC-Analysen blieb das Lösungsmittel (Benzol) stets unberücksichtigt, da seine Menge während des Versuchs ohnehin wegen der Verdampfungsverluste nicht konstant gehalten werden kann.
- xx) Die techn. Angaben über die bei der GC-Analyse eingehaltenen Bedingungen finden sich im Anhang.
- xxx) Zur Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte siehe S. 42 ff.
- xxxx) Da damit gerechnet werden muß, daß beim Aufarbeiten zusätzlich Verluste durch Polymerisation eintreten, ist der Umsatz auf den im Reaktionsprodukt gefundenen Ester berechnet worden.

(25) 2-(Cyclohexen-(3)-yl)-acrylsäuremethylester

(32) Cycloocta-cis,cis-(1,5)-dien-carbonsäure-(3)-methylester

Versuch 2

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 1 (jedoch wurde der Butadien-(1,3)-carbonsäuremethylester vorgelegt).

2,10 g (8,53 mMol) NiAc₂

4,59 g (8,53 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit

2,25 g (17,34 mMol) Äthoxydiäthylaluminium

50 g Benzol

26 g Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester

Reaktionstemperatur: 60°C Reaktionsdauer: 12 h

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	1,2 g	2,0 %	Destillat: 124,6 g
COD	18,7 g	30,8 %	GC Nr. 2
CDT	-	-	Umsatz (Butadien-(1,3)-
VCH-Deriv.(25)	21,7 g	35,7 %	carbonsäureester zu
COD-Deriv.(32)	12,1 g	19,9 %	Codimeren:) 22,8 g =
4 Substanzen ?	1,8 g	3,0 %	87,7 %
Rückstand	5,2 g	8,6 %	
	60,7 g	100,0 %	

Versuch 3

2,82 g Ni (COD)₂ (10,23 mMol), 3,17 g (10,23 mMol) Triphenylphosphit, 12,3 g Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester und 42,0 g Butadien wog ich bei -80°C in eine 100 ml Ampulle ein und rührte anschließend 14 h bei 20°C, um ausgeschiedenes Ni(P-(OØ)₃)₄ in Lösung zu bringen. Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 1.

Reaktionstemperatur: 20°C Gesamtreaktionszeit: 58 h

3,3 g = 26,8 % Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	0,8 g	2,9 %	Destillat: 30,5 g GC Nr.5
COD	11,0 g	39,7 %	Umsatz an Butadien-(1,3)-
VCH-Deriv.(<u>25</u>)	6,7 g	24,2 %	carbonsäure-(1)-methyl-
COD-Deriv.(<u>32</u>)	6,4 g	23,1 %	ester zu Codimeren:
8 Substanzen	0,5 g	1,8 %	8,9 g $\hat{=}$ 72,4 %
<u>Rückstand</u>	<u>2,3 g</u>	<u>8,3 %</u>	
	27,7 g	100,0 %	

Die Reaktion wurde abgebrochen, nachdem während 8 h keine Volumenkontraktion mehr festzustellen war.

Versuch 4

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 2.

2,19 g (8,53 mMol) Niac₂
 2,65 g (8,53 mMol) Triphenylphosphit
 2,25 g (17,3 mMol) Äthoxydiäthylaluminium

27,5 g Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester, 50 g Benzol

Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionsdauer: 7 h

20,6 g $\hat{=}$ 74,9 % Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	-	-	Destillat: 95 g	GC Nr. 1
COD	Sp.	-		
?	0,5 g	5,8 %	Umsatz an Butadien-(1,3)-car-	
VCH-Deriv. (<u>25</u>)	3,3 g	37,9 %	bonsäure-(1)-methylester zu	
COD-Deriv. (<u>32</u>)	2,8 g	32,2 %	Codimeren: 4,1 g $\hat{=}$ 15 %	
Rückstand	2,1 g	24,1 %		
	8,7 g	100,0 %		

Versuch 5

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 2.

2,19 g (8,53 mMol) Niac₂

2,65 g (8,53 mMol) Triphenylphosphit

2,25 g (17,3 mMol) Äthoxydiäthylaluminium

50 g Benzol

19,0 g Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester

Reaktionstemperatur: 80°C

Reaktionsdauer: 22 h

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	1,5 g	4,0 %	Destillat: 150,6 g GC Nr.1
COD	6,8 g	18,1 %	
CDT	-	-	Umsatz an Butadien-(1,3)-
COD-Deriv. (<u>32</u>)	8,3 g	22,1 %	carbonsäure-(1)-methyl-
VCH-Deriv. (<u>25</u>)	16,6 g	44,3 %	ester zu Codimeren:
Rückstand	4,3 g	11,5 %	16,8 g $\hat{=}$ 88,4 %
	37,5 g	100,0 %	

Versuch 6

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 2.

2,19 g (8,53 mMol) Niac₂

2,24 g (8,53 mMol) Triphenylphosphin

2,25 g (17,3 mMol) Äthoxydiäthylaluminium

50 g Benzol

27,5 g Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester

Reaktionstemperatur: 60°C

Reaktionsdauer: 10 h

22,0 g $\hat{=}$ 80,1 % Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	0,5 g	3,5 %	Destillat: 102,1 g GC Nr.2
COD	Sp.	-	
CDT	0,5 g	3,5 %	Umsatz an Butadien-(1,3)-
2 Substanzen ?	2,0 g	14,1 %	carbonsäure-(1)-methylester
VCH-Deriv. (<u>25</u>)	2,0 g	14,1 %	zu Codimeren: 2,7 g $\hat{=}$ 9,8 %
COD-Deriv. (<u>32</u>)	2,0 g	14,1 %	
Rückstand	7,2 g	50,7 %	
	14,2 g	100,0 %	

Versuch 7

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 2.

2,19 g (8,53 mMol) Niac₂

2,24 g (8,53 mMol) Triphenylphosphin

2,25 g (17,3 mMol) Äthoxydiäthylaluminium

50 g Benzol

25 g Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester

Reaktionstemperatur: 80°C Redaktionsdauer: 22 h

1,0 g $\hat{=}$ 4 % Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	12,4 g	14,0 %	Destillat: 206,3 g GC Nr.2
COD	36,3 g	41,2 %	
CDT	2,1 g	2,4 %	Umsatz an Butadien-(1,3)-
VCH-Deriv. (<u>25</u>)	3,7 g	4,2 %	carbonsäure-(1)-methylester
COD-Deriv. (<u>32</u>)	2,5 g	2,8 %	zu Codimeren: 4,2 g $\hat{=}$ 16,7 %
Rückstand	31,1 g	35,4 %	
	88,1 g	100,0 %	

Versuch 8

Durch eine Lösung von 15 g Butadien-(1,3)-carbonsäure-(1)-methylester in 40 ml Benzol leitete ich bei 80°C 15 h Butadien. Nach 15 h destillierte ich bei 55°C Badtemperatur und 15 Torr alle flüchtigen Bestandteile ab. Ein Rückstand blieb nicht zurück, d.h. unter den üblichen Reaktionsbedingungen entsteht kein Diels-Alder-Produkt, denn dieses sollte bei etwa 103-105°C und 15 Torr wie der 2-(Cyclohexen-3-yl)-acrylsäuremethylester siedend.

III. Codimerisation von Sorbinsäuremethylester und Butadien

Versuch 9

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 2.

2,19 g (8,53 mMol) Niac₂

4,59 g (8,53 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit

2,25 g (17,3 mMol) Äthoxydiäthylaluminium

50 g Benzol

35 g Sorbinsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionsdauer: 30 h

33,4 g $\approx$ 95,5 % Sorbinsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCM	6,9 g	5,0 %	Destillat: 196,3 g GC Nr.2
COD	123,9 g	90,3 %	Umsatz an Sorbinsäuremethylester zu Codimeren: 0,0 %
CDT	1,0 g	0,7 %	
Rückstand	5,5 g	4,0 %	
	137,3 g	100,0 %	

Versuch 10

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 9.

50 g Benzol 35,0 g Sorbinsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 60°C Reaktionsdauer: 25 h

24,4 g $\hat{=}$ 69,6 % Sorbinsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	7,2 g	2,3 %	Destillat: 356,5 g GC Nr.1
COD	295,5 g	93,0 %	Umsatz an Sorbinsäuremethylester zu Codimeren:
CDT	Sp.	-	
cis-COD-Deriv. (37)	2,1 g	0,7 %	5,3 g $\hat{=}$ 15,1 %
VCH-Deriv.(40a)	1,8 g	0,6 %	
trans-COD-Derivat (35)	3,6 g	1,1 %	
Rückstand	7,3 g	2,3 %	
		317,5 g	100,0 %

(37) bzw. (38) cis-8-Methyl-cycloocta-cis,cis-(1,5)-diencarbonsäure-(3)-methylester

(40a) 2-(6-Methylcyclohexen-(3)-yl)-acrylsäuremethylester

(35) trans-(8)-methyl-cycloocta-cis,cis-(1,5)-diencarbonsäure-(3)-methylester

Versuch 11

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 9.

50 g Benzol 35,8 g Sorbinsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 80°C Reaktionsdauer: 8 h

21,6 g $\hat{=}$ 60,4 % Sorbinsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	4,3 g	2,9 %	Destillat: 216,0 g GC Nr.2
COD	128,9 g	85,4 %	Umsatz an Sorbinsäuremethylester zu Codimeren:
cis-COD-Derivat (37)	1,3 g	0,9 %	8,4 g $\hat{=}$ 23,4 %
VCH-Derivat (40a)	4,3 g	2,9 %	
trans-COD-Derivat (35)	6,4 g	4,2 %	
Rückstand	5,2 g	3,7 %	
	150,4 g	100,0 %	

Versuch 12

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 2.

2,19 g (8,53 mMol) Niac₂

2,65 g (8,53 mMol) Triphenylphosphit

2,65 g (17,3 mMol) Äthoxydiäthylaluminium

50 g Benzol

32,5 g Sorbinsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionsdauer: 66 h

20,8 g $\hat{=}$ 91,7 % Sorbinsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	1,8 g	8,7 %	Destillat: 59,5 g GC Nr.2
COD	13,1 g	63,0 %	
CDT	1,2 g	5,8 %	Umsatz an Sorbinsäure-
?	0,3 g	1,4 %	methylester zu Codimeren:
cis-COD-Deri- vat <u>(37)</u>	1,1 g	5,3 %	1,6 g $\hat{=}$ 4,9 %
VCH-Derivat (40a) <u>===</u>	0,3 g	1,4 %	
trans-COD-Deri- vat <u>(35)</u>	0,9 g	4,3 %	
Rückstand	2,1 g	10,1 %	
	20,8 g	100,0 %	

Versuch 13

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 12.

2,34 g (8,53 mMol) (COD)₂Ni

2,65 g (8,53 mMol) Triphenylphosphit

40 g Sorbinsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 60°C

Reaktionsdauer: 100 h

6,9 g $\hat{=}$ 17,2 % Sorbinsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	26,6 g	6,6 %	Destillat: 385,7 g GC Nr.1
COD	305,0 g	76,2 %	
CDT	3,8 g	1,0 %	Umsatz an Sorbinsäure-
?	1,1 g	0,3 %	methylester zu Codimeren:
cis-COD-Derivat (<u>37</u>)	2,7 g	0,7 %	28,5 g $\hat{=}$ 71,2 %
VCH-Derivat (<u>40a</u>)	8,8 g	2,2 %	
trans-COD-Derivat (<u>35</u>)	29,2 g	7,3 %	
Rückstand	22,8 g	5,7 %	
	400,0 g	100,0 %	

Versuch 14

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 12.

50 g Benzol 32,5 g Sorbinsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 80°C Reaktionsdauer: 24 h

22,0 g $\hat{=}$ 68,0 % Sorbinsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	5,2 g	7,6 %	Destillat: 258,9 g GC Nr.1
COD	42,8 g	62,9 %	
CDT	-	-	Umsatz an Sorbinsäure-
?	1,3 g	1,9 %	methylester zu Codimeren:
cis-COD-Derivat(<u>37</u>)	1,6 g	2,4 %	8,5 g $\hat{=}$ 26,9 %
VCH-Derivat (<u>40a</u>)	3,1 g	4,6 %	
trans-COD-Derivat(<u>35</u>)	7,8 g	11,4 %	
Rückstand	6,3 g	9,2 %	
	68,1 g	100,0 %	

Versuch 15

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 2.

2,19 g (8,53 mMol) Niac₂

2,24 g (8,53 mMol) Triphenylphosphin

2,25 g (17,3 mMol) Äthoxydiäthylaluminium

50 g Benzol

32,5 g Sorbinsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionsdauer: 72 h

24,6 g $\hat{=}$ 75,6 % Sorbinsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	1,3 g	8,1 %	Destillat: 141,1 g GC Nr.2
COD	3,9 g	24,4 %	
CDT	-	-	Umsatz an Sorbinsäure-
cis-COD-Derivat(<u>37</u>)	3,1 g	19,4 %	methylester zu Codimeren:
VCH-Derivat (<u>40a</u>)	0,8 g	5,0 %	5,5 g = 16,8 %
trans-COD-Derivat (<u>35</u>)	3,9 g	24,4 %	
Rückstand	3,0 g	18,7 %	
	16,0 g	100,0 %	

Versuch 16

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 15.

50 g Benzol

33,5 g Sorbinsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 60°C

Reaktionsdauer: 53 h

20,0 g $\hat{=}$ 59,7 % Sorbinsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Versuch 18'

2,18 g (8,53 mMol) Niac₂, in 50 ml Benzol gelöst, reduzierte ich in Gegenwart von 2,24 g (8,53 mMol) Triphenylphosphin und 10 g Butadien mit 2,25 g (17,3 mMol) Monoäthoxydiäthylaluminium bei 0°C (1 1/2 Std.). Zu der Katalysatorlösung gab ich anschließend 50 g Sorbinsäuremethylester und bei -80°C 75 g Butadien. Diese Lösung wurde in einen 500 ml Autoklaven überführt und bei 20°C 60 atm. Äthylen aufgedrückt. Nach 100 Stunden bei 70°C kühlte ich auf 20°C ab und ließ nicht umgesetztes Butadien und Äthylen abblasen. Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 1.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:^{x)}

VCH	5,0 g	4,8 %	Fraktion 1:
COD	12,7 g	12,4 %	110,3 g Sdp _{0,1} bis 40°C
Divinylcyclohexan ¹⁾	12,7 g	12,4 %	Fraktion 2:
CDT	5,1 g	4,9 %	58,2 g Sdp _{0,0001} bis 90°C
?	2,0 g	1,9 %	
cis-COD-Derivat(<u>37</u>)	2,0 g	1,9 %	1) Das Destillat wurde 12 h auf 130°C erhitzt.
VCH-Derivat (<u>40a</u>)	2,0 g	1,9 %	
trans-COD-Derivat (<u>35</u>)	7,0 g	6,8 %	2) Die gaschromatographische Auswertung erfolgte ohne Faktoren
?	1,7 g	1,6 %	
Decatrien-Derivat (<u>43</u>)	35,0 g	33,9 %	
2 Peaks MG 236 ²⁾	1,7 g	1,6 %	
2 Peaks ? ²⁾	2,3 g	2,2 %	
Rückstand	13,9 g	13,5 %	
	103,1 g	100,0 %	

x) Zur Vereinfachung der GC-Analyse wurde das Reaktionsprodukt in zwei Fraktionen geteilt und die estersubstituierten Bestandteile in jeweils einer maximal angereichert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit faßte man die Ergebnisse beider Gaschromatogramme rechnerisch zusammen.

Versuch 19

50 ml Benzol und 30 g Sorbinsäuremethylester wurden 50 h bei 80°C gerührt, während der gesamten Zeit wurde die Lösung durch Überleiten mit Butadien gesättigt. Im Gaschromatogramm ließ sich anschließend neben Butadien, Benzol und Sorbinsäureester kein weiteres Produkt nachweisen. Die rein thermische Bildung eines VCH-Derivats kann damit ausgeschlossen werden.

IV. Mischoligomerisation von Butadien mit Acrylsäuremethylester

Versuch 20

Die Ausführung erfolgte analog Versuch 3, die Aufarbeitung und Auswertung analog Versuch 18.

14,1 g (51,51 mMol) Ni(COD)_2

15,9 g (51,51 mMol) Triphenylphosphit

250 g Acrylsäuremethylester 140 g Butadien

Reaktionstemperatur: 20°C Reaktionsdauer: 308 h

119,0 g = 47,6 % Acrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Fraktion 1: 128,7 g Sdp₁₀ bis 50°C

Fraktion 2: 208,4 g Sdp_{0,0001} bis 140°C

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	0,8 g	0,3 %	GC Nr. 1
COD	8,2 g	3,6 %	Umsatz an Acrylsäure-
CDT	0,8 g	0,3 %	methylester zu Misch-
Cyclohexenderiv.	Sp.	-	oligomeren:
Decatrienderivat (<u>49</u>)	2,1 g	0,9 %	118,8 g $\hat{=}$ 47,5 %
Divinylcyclohexan- derivat (<u>50</u>) (<u>51</u>) x)	4,2 g	1,8 %	
Dicarbonsäureester (<u>53</u>) + (<u>54</u>) xx)	188,0 g	81,5 %	
8 Substanzen ?	12,6 g	5,5 %	
Rückstand	13,9 g	6,1 %	
	230,6 g	100,0 %	

x) Fraktion 2 wurde vor der GC-Analyse 12 h auf 120°C erhitzt.

xx) 8-Vinyl-decadien-(1,4)-dicarbonsäure-(1,10)-dimethylester
bzw. 3-Vinyl-decadien-(1,6)-dicarbonsäure-(1,10)-dimethyl-
ester und Doppelbindungsisomere

Versuch 21

Die Ausführung erfolgte analog Versuch 2, Aufarbeitung und Auswertung analog Versuch 18.

13,14 g (51,15 mMol) Niac₂

15,8 g (51,15 mMol) Triphenylphosphit

13,5 g (123,45 mMol) Monoäthoxydiäthylaluminium

100 g Benzol

30 g Butadien

290 g Acrylsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionsdauer: 11,5 h

257 g $\hat{=}$ 88,8 % Acrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Fraktion 1: 366 g Sdp₁₀ bis 50°C GC Nr. 4

Fraktion 2: 39,7 g Sdp_{0,0001} bis 140°C GC Nr. 1

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	-	-	Umsatz an Acrylsäuremethy-
COD	1,1 g	2,3 %	ester zu Mischoligomeren:
CDT	-	-	23,3 g $\hat{=}$ 8 %
Cyclohexenderiv.	2,3 g	4,7 %	Fraktion 2 wurde vor der GC-Analyse 12 h auf 120°C erhitzt.
n-Decatrienderiv. (<u>49</u>)	1,0 g	2,1 %	
Divinylcyclo- hexenderiv. (<u>50</u>) (<u>51</u>)	1,2 g	2,5 %	
Dicarbonsäure- x) ester (<u>53</u>) + (<u>54</u>)	34,0 g	69,9 %	x) vgl. Versuch 20
14 Substanzen ?	2,9 g	6,0 %	
Rückstand	6,1 g	12,5 %	
	48,6 g	100,0 %	

Versuch 22

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 21.

Acrylsäuremethylester: 285 g

Reaktionstemperatur: 60°C Reaktionsdauer: 9 h

229,0 g $\hat{=}$ 81,4 % Acrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Fraktion 1: 282,2 g Sdp₁₀ bis 50°C GC Nr. 4

Fraktion 2: 77,0 g Sdp_{0,0001} bis 140°C GC Nr. 1

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	0,3 g	0,4 %	Umsatz an Acrylsäure-
COD	5,3 g	6,3 %	methylester zu Misch-
CDT	0,7 g	0,8 %	oligomeren:
Cyclohexenderiv.	3,3 g	4,0 %	41 g $\hat{=}$ 14,4 %
n-Decatrienderivat (<u>49</u>)	2,7 g	3,2 %	
Dicarbonsäureester (<u>53</u>) + (<u>54</u>) x)	61,6 g	73,7 %	x) vgl. Versuch 20
14 Substanzen ?	4,6 g	5,5 %	
Rückstand	5,1 g	6,1 %	
	83,6 g	100,0 %	

Versuch 23

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 21.

280 g Acrylsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 70°C

Reaktionsdauer: 6 h

219,0 g $\hat{=}$ 78,2 % Acrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Fraktion 1: 320,6 g Sdp₁₀ bis 50°C GC Nr. 4

Fraktion 2: 138,5 g Sdp_{0,0001} bis 140°C GC Nr. 1

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	4,2 g	2,8 %	Umsatz an Acrylsäure-
COD	21,8 g	14,5 %	methylester zu Misch-
CDT	7,7 g	5,1 %	oligomeren:
Cyclohexenderiv.	28,8 g	19,2 %	49,3 g $\hat{=}$ 17,6 %
n-Decatrienderiv.	6,4 g	4,3 %	
(49)			
Dicarbonsäureester (53) + (54) x)	47,0 g	31,3 %	x) vgl. Versuch 21
27 Substanzen	26,3 g	17,5 %	
Rückstand	7,9 g	5,3 %	
	150,1 g	100,0 %	

Versuch 24

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 21.

13,14 g (51,15 mMol) Ni(ac)_2

27,6 g (51,15 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit

13,5 g (123,45 mMol) Monoäthoxydiäthylaluminium

Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionsdauer: 48 h

280 g Acrylsäuremethylester

252,0 g $\hat{=}$ 90 % Acrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Fraktion 1: 457,1 g Sdp_{10} bis 50°C

Fraktion 2: 35,1 g $\text{Sdp}_{0,0001}$ bis 140°C

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	2,5 g	5,0 %	GC Nr. 1
COD	6,6 g	13,3 %	Umsatz an Acrylsäure-
CDT	-	-	methylester zu Misch-
C-Mexenderiv.	9,8 g	19,8 %	oligomeren:
n-Decatrienderiv. (<u>49</u>)	1,6 g	3,2 %	17,1 g $\hat{=}$ 6,1 %
Divinylcyclohexan- derivat (<u>50</u>) (<u>51</u>)	6,2 g	12,5 %	
Dicarbonsäureester (<u>53</u>) + (<u>54</u>) x)	12,5 g	25,2 %	x) vgl. Versuch 21
18 Substanzen ?	4,6 g	9,3 %	
Rückstand	5,8 g	11,7 %	
	49,6 g	100,0 %	

Versuch 25

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 24.

280 g Acrylsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 60°C

Reaktionsdauer: 36,5 h

239 g $\hat{=}$ 85,3 % Acrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Fraktion 1: 388,4 g Sdp₁₀ bis 50°C

Fraktion 2: 63,5 g Sdp_{0,0001} bis 140°C

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	1,3 g	2,5 %	GC Nr. 1
COD	3,8 g	7,1 %	
CDT	-	-	Umsatz an Acrylsäure-
Cyclohexenderivat	14,8 g	27,7 %	methylester zu Misch-
n-Decatrienderiv. (<u>49</u>)	0,7 g	2,5 %	oligomeren:
Divinylcyclohexan- derivat (<u>50</u>) (<u>51</u>)	4,7 g	8,8 %	21,9 g $\hat{=}$ 7,8 %
Dicarbonsäureester (<u>53</u>) (<u>54</u>) x)	16,9 g	31,7 %	x) vgl. Versuch 21
10 Substanzen?	4,8 g	7,9 %	
Rückstand	6,3 g	11,8 %	
	53,3 g	100,0 %	

Versuch 26

Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen legte ich den Katalysator vor und tropfte eine Mischung von 89 g Acrylsäuremethylester, 25 ml Benzol und 135 g Butadien langsam zu.

6,57 g (25,28 mMol) Niac₂
 13,8 g (25,28 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl)-phosphit
 6,58 g (61,73 mMol) Monoäthoxydiäthylaluminium

Reaktionstemperatur: 60°C Reaktionsdauer: 71 h

Nach Zerstörung des Katalysators destillierte ich Benzol, COD und VCH bei 20°C im Vakuum am Ende bei 0,001 - 0,0001 Torr ab.

Fraktion 1: 61,3 g GC Nr. 1

Die Hauptfraktion trennte ich in einer Kurzwegdestillation ab Sdp_{0,0001} 80°C.

Fraktion 2: 142,1 g GC Nr. 1

Den Rückstand destillierte ich über eine Brücke ab

Sdp_{0,0001} 110 - 120°C

Fraktion 3: 33,8 g GC Nr. 1

Die Fraktion 2 wurde vor der gaschromatographischen Analyse hydriert.

Zur besseren Übersicht wurden die Ergebnisse der einzelnen Gaschromatogramme in der folgenden Gesamtbilanz zusammengefaßt.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	0,9 g	0,4 %	Umsatz an Acrylsäure-
COD	32,2 g	14,6 %	methylester zu Misch-
CDT	-	-	oligomeren:
n-Decatrienderivat			82,6 g $\hat{=}$ 92,9 %
(<u>49</u>)	10,6 g	4,8 %	
Divinylcyclohexan-			
derivat (<u>50</u>) + (<u>51</u>)	2,1 g	1,0 %	
cis-trans-Cyclodeca-			
dien-(1,5)-derivat	127,8 g	58,0 %	
(<u>48</u>) bzw. (<u>47</u>)			
Dicarbonsäureester			
(<u>53</u>) + (<u>54</u>) x)	33,4 g	15,1 %	x) vgl. Versuch 21
6 Substanzen ?	1,6 g	0,7 %	
Rückstand	12,0 g	5,4 %	
	220,6 g	100,0 %	

Analog Versuch 21 - 25 wurden Versuche mit Triphenylphosphin als Ligand durchgeführt. Eine katalytische Reaktion war nicht zu beobachten. Versuche, Maleinsäuredimethylester und Fumarsäurediäthylester unter gleichen Bedingungen katalytisch mit Butadien umzusetzen, blieben ohne Erfolg.

V. Alkylierung von α -substituierten Acrylsäuremethylestern

Versuch 27

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 21.

2,19 g (8,53 mMol) NiAc_2

4,59 g (8,53 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)-phosphit

2,25 g (17,3 mMol) Monoäthoxydiäthylaluminium

50 g Benzol

190 g Methacrylsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 40°C Reaktionsdauer: 21 h

184,0 g = 96,8 % Methacrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen. x)

Fraktion 1: 369,8 g Sdp_{10} bis 50°C

Fraktion 2: 9,7 g $\text{Sdp}_{0,0001}$ bis 170°C

x) Beim Aufarbeiten gehen unter gleichen Versuchsbedingungen aufgrund einer gewissen Wasserlöslichkeit und durch Verdampfungsverluste 12,5 g des Methacrylsäuremethylesters verloren. Diese Verluste sind berücksichtigt.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

Octatrien	2,8 g	1,6 %	GC Nr. 4
VCH	4,2 g	2,4 %	
COD	152,2 g	88,0 %	
CDT	-	-	
C ₁₁ Ester ¹⁾³⁾ (<u>56</u>)	7,6 g	4,4 %	Umsatz an MME zu Misch-
C ₁₉ Ester ²⁾ (<u>57</u>)	-	-	oligomeren:
13 Substanzen ?	0,4 g	0,2 %	3,6 g = 1,9 %
Rückstand	5,8 g	3,4 %	
	173,0 g	100,0 %	

1) Undecatrien-(1,5,10)-carbonsäure-(2)-methylester

2) Nonadecapentaen-(1,6,9,13,18)-carbonsäure-10-methylester
und Doppelbindungsisomere

3) 2 Peaks (2,5 : 97,5)

Versuch 28

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 27.

190 g Methacrylsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 60°C

Reaktionsdauer: 7 h

179,0 g = 94,3 % Methacrylsäuremethylester wurden zurückge-
wonnen.

Fraktion 1: 269,0 g Sdp₁₀ bis 50°C

Fraktion 2: 8,7 g Sdp_{0,0001} bis 170°C

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

Octatrien	0,9 g	1,1 %	GC Nr. 4
VCH	3,6 g	4,4 %	
COD	63,5 g	77,3 %	
CDT	-	-	
C ₁₁ -Ester ^{x)} 1) (56)	6,5 g	7,9 %	
C ₁₉ -Ester ^{x)} (57)	0,1 g	0,1 %	Umsatz an MME zu Misch- oligomeren:
12 Substanzen ?	0,7 g	0,9 %	3,1 g = 1,6 %
Rückstand	6,8 g	8,3 %	
	82,1 g	100,0 %	

x) vgl. Versuch 27

1) 2 Peaks (3,4 : 96,6)

Versuch 29

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 27.

50 g Benzol

190 g Methacrylsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 80°C

Reaktionsdauer: 5 h

174,5 g = 91,8 % Methacrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Fraktion 1: 380,0 g Sdp₁₀ bis 50°C

Fraktion 2: 27,9 g Sdp_{0,0001} bis 170°C

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

Octatrien	1,5 g	0,7 %	GC Nr. 4
VCH	4,4 g	2,0 %	
COD	187,3 g	87,1 %	
CDT	-	-	
C ₁₁ -Ester ^{x)1)} (56)	12,7 g	5,9 %	Umsatz an MME zu Misch- oligomeren: 6,1 g = 3,2 %
C ₁₉ -Ester ^{x)} (57)	-	-	
10 Substanzen ?	2,0 g	0,9 %	
Rückstand	7,2 g	3,4 %	
	215,1 g	100,0 %	

x) vgl. Versuch 27

1) 2 Peaks (11 : 89)

Versuch 30

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 2.

2,19 g (8,53 mMol) Niac₂

2,24 g (8,53 mMol) Triphenylphosphin

2,25 g (17,3 mMol) Monoäthoxydiäthylaluminium

50 g Benzol

180 g Methacrylsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionsdauer: 22 h

178 g $\hat{=}$ 98,8 % Methacrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Fraktion 1: 205,0 g GC Nr. 4 Rückstand: 12,6 g

Sdp₁₀ bis 25°C

Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen war keine Reaktion zu beobachten.

Versuch 31

Die Ausführung erfolgte analog Versuch 30, Aufarbeitung und Auswertung analog Versuch 21

50 g Benzol 195 g Methacrylsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 60°C Reaktionsdauer: 10 h

163,5 g = 83,9 % Methacrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Fraktion 1: 228,5 g Sdp₁₀ bis 50°C

Fraktion 2: 68,3 g Sdp_{0,0001} bis 170°C

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

Octatrien	0,7 g	0,8 %	GC Nr. 4
VCH	1,4 g	1,5 %	
COD	17,9 g	19,3 %	Umsatz an MME
CDT	-	-	zu Mischoligomeren:
C ₁₁ -Ester ^{x)1)} (56)	51,5 g	55,3 %	
C ₁₉ -Ester ^{x)} (57)	3,8 g	4,1 %	26 g = 13,3 %
15 Substanzen ?	5,8 g	6,2 %	
Rückstand	11,9 g	12,8 %	
	93,0 g	100,0 %	

x) vgl. Versuch 27

1) 2 Peaks (4 : 96)

Versuch 33

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 2.

2,19 g (8,53 mMol) Niac₂

2,65 g (8,53 mMol) Triphenylphosphit

2,25 g (17,3 mMol) Monoäthoxydiäthylaluminium

50 g Benzol

180 g Methacrylsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 40°C Reaktionsdauer: 24 h

164,5 g = 91,4 % Methacrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Destillat: 276,2 g Sdp_{0,0001} bis 90°C

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

Octatrien	2,9 g	5,6 %	GC Nr. 4
VCH	1,9 g	3,6 %	
COD	19,6 g	37,8 %	Umsatz an MME zu
CDT	-	-	Mischoligomeren:
C ₁₁ -Ester ^{x)} (56)	17,6 g	33,8 %	8,5 g = 4,7 %
C ₁₉ -Ester ^{x)} (57)	-	-	
Rückstand	10,0 g	19,2 %	
	52,0 g	100,0 %	

x) vgl. Versuch 27

Versuch 35.

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 34.

50 g Benzol

180 g Methacrylsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 80°C Reaktionsdauer: 6 h

137,5 g $\hat{=}$ 76,4 % Methacrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Fraktion 1: 191,4 g Sdp₁₀ bis 50°C

Fraktion 2: 97,1 g Sdp_{0,0001} bis 170°C

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

Octatrien	1,3 g	0,9 %	GC Nr. 4
VCH	1,9 g	1,3 %	
COD	39,6 g	28,0 %	
CDT	-	-	
C ₁₁ -Ester ^{x)} 1) (<u>56</u>)	51,5 g	36,5 %	Umsatz an MME zu Misch-
C ₁₉ -Ester ^{x)} (<u>57</u>)	30,1 g	21,3 %	oligomeren:
5 Substanzen ?	6,6 g	4,7 %	34,3 g $\hat{=}$ 19,0 %
Rückstand	10,4 g	7,3 %	
	141,4 g	100,0 %	

x) vgl. Versuch 27

1) 2 Peaks (5,7 : 94,3)

Versuch 36

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 2.

2,19 g (8,53 mMol) Niac₂

2,25 g (17,3 mMol) Monoäthoxydiäthylaluminium

50 g Benzol

180 g Methacrylsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 40°C

Reaktionsdauer: 16 h

144,5 g $\hat{=}$ 80,3 % Methacrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes^{x)}:

VCH	-	-	GC Nr. 3
COD	-	-	Destillat: 253,8 g
CDT	1,3 g	2,2 %	Sdp _{0,0001} bis 170°C
C ₁₁ -Ester ^{x)1)} (<u>56</u>)	40,6 g	68,6 %	
C ₁₉ -Ester ^{x)} (<u>57</u>)	11,4 g	19,2 %	Umsatz an MME zu Misch-
Rückstand	6,0 g	10,0 %	oligomeren:
	59,3 g	100,0 %	23,1 g $\hat{=}$ 12,8 %

x) vgl. Versuch 27

1) 2 Peaks (16 : 84)

Versuch 38

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 36.

50 g Benzol

185 g Methacrylsäuremethylester

Reaktionstemperatur: 80°C

Reaktionsdauer: 5 h

167,7 g $\hat{=}$ 90,6 % Methacrylsäuremethylester wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	-	-	GC Nr. 3
COD	1,4 g	3,2 %	
CDT	4,3 g	10,0 %	Destillat: 284,7 g
C ₁₁ -Ester ^{x)1)} (<u>56</u>)	22,8 g	52,7 %	Sdp _{0,0001} bis 170°C
C ₁₉ -Ester ^{x)} (<u>57</u>)	1,4 g	3,2 %	Umsatz an MME zu Misch-
1 Substanz ?	1,4 g	3,2 %	oligomeren:
Rückstand	12,0 g	27,7 %	11,3 g $\hat{=}$ 6,1 %
	43,3 g	100,0 %	

x) vgl. Versuch 27

1) 2 Peaks (6,3 : 93,7)

Versuch 39.

Die Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung erfolgten analog Versuch 36.

4,38 g (17,05 mMol) Niac₂

4,48 g (17,05 mMol) Triphenylphosphin

4,5 g (34,6 mMol) Äthoxydiäthylaluminium

100 g Benzol 188 g Undecatrien-(1,5,10)-carbonsäure-(2)-methylester (86 %ig)

Reaktionstemperatur: 90°C

Reaktionsdauer: 1 h

55,8 g $\hat{=}$ 34,5 % Undecatrien-(1,5,10)-carbonsäure-(2)-methylester (56) wurden zurückgewonnen.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

VCH	2,0 g	0,9 %	GC Nr. 1
COD	20,0 g	9,2 %	Destillat: 398,0 g
CDT	2,0 g	0,9 %	Sdp _{0,0001} bis 170°C
C ₁₉ -Ester ^{x)} (<u>57</u>)	153,5 g	70,6 %	Umsatz an Undecatrien-
17 Substanzen	27,9 g	12,8 %	(1,5,10)-carbonsäure-(2)-
Rückstand	12,3 g	5,6 %	methylester zum C ₁₉ -Ester:
	217,7 g	100,0 %	100,1 g $\hat{=}$ 62,4 %

x) vgl. Versuch 27

Analog zu den Versuchen mit Methacrylsäuremethylester wurden Versuche mit Crotonsäureäthylester durchgeführt. Es war keine Reaktion zu beobachten.

GC 1)

Dimension der Säule	:	4 m 2,7 mm
Stationäre Phase	:	1,5 % CW 20 M/Embacel
Temperatur	:	50-250°C 5°/min.
Trärgas	:	Argon
Detektor	:	FID
Strömungsgeschwindigkeit	:	6 ml/min.

GC 2)

Dimension der Säule	:	2 m 2,7 mm
Stationäre Phase	:	7,5 % CW 20 M/Embacel
Temperatur	:	50 - 240° / 5°min.
Trärgas	:	Argon
Detektor	:	FID
Strömungsgeschwindigkeit	:	5 ml/min.

GC 3)

Dimension der Säule	:	3 m, 2,7 mm
Stationäre Phase	:	3 % CW 20 M
Temperatur	:	50 - 250°C 7,5°/min
Trärgas	:	Helium
Detektor	:	Mitzdraht
Strömungsgeschwindigkeit	:	5 ml/min

GC 4)

Dimension der Säule	:	3 m $\varnothing$ 2,7 mm
Stationäre Phase	:	1 % Apiezon (Na-Capronat)/ Embacel
Temperatur	:	60° - 260°C 7,5°/min
Trägergas	:	Argon
Detektor	:	FID
Strömungsgeschwindigkeit	:	5 ml/min

GC 5)

Dimension der Säule	:	2,8 m, $\varnothing$ 2,7 mm
Stationäre Phase	:	7 % CW 20 M / Embacel
Temperatur	:	70 - 250°C 7,5°/min
Trägergas	:	Argon
Detektor	:	FID
Strömungsgeschwindigkeit	:	7 ml/min.

Literaturverzeichnis

1. G. Wilke et al., Angew. Chem. 75, 5 (1963)
2. G. Wilke, H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller
Makromolekulare Chemie 69, 18 (1963)
3. G. Wilke, B. Bogdanović, M. Kröner
Angew. Chemie 73, 755 (1961)
4. G. Wilke, E.W. Müller, M. Kröner
Angew. Chemie 73, 33 (1961)
5. G. Wilke, P. Heimbach
Angew. Chemie 75, (1963) dort S. 17-19
6. W. Brenner, Dissertation Aachen 1967
7. R. Pettit, G.F. Emerson
Advances in In Organometallic Chemistry
Academic Press New York-London
Band 1 (1964), dort Seite 35
8. P. Heimbach, W. Brenner
Angew. Chemie 79, 813 (1967)
9. P. Heimbach, W. Brenner
Angew. Chemie 79, 814 (1967)
10. G. Wilke, P. Heimbach, unveröffentlicht
11. L.S. Meriwether, M.L. Fiene
J. Amer. Chem. Soc. 81, 4200 (1960)
12. W. Keim, Dissertation Aachen 1963
13. E. Steinrücke, Dissertation Aachen 1965
14. P. Heimbach, H. Hey, unveröffentlicht

15. P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 859 (1964)
16. A.C. Cope, E.M. Hardy
J.Amer.Chem-Soc. 62, 441 (1940)
17. Franz. Patent 1433 409
Anmelder Rhône-Poulenc Erf. M.P. Chabardes
18. G. Hermann, Dissertation Aachen 1963
19. G. Wilke, B. Bogdanović, H.G. Karmann, unveröffentlicht
20. Houben Weyl
Methoden der organischen Chemie
4. Auflage Band I/2 S. 321-84
21. K. Alder, W. Vogt
Annalen 570, 190 (1950)

L e b e n s l a u f

24. Juli 1939 geboren in Hameln/Weser als Sohn des Kaufmanns Georg Delliehausen und seiner Ehefrau Helene, geb. Schmidt.
- 1946 - 1950 Besuch der Volksschule II in Bad Pyrmont
- 1950 - März 1960 Besuch des neusprachlichen Gymnasiums in Bad Pyrmont und des mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasiums in Blomberg/Lippe.
- Ab Mai 1960 Chemiestudium an der Joh. Gutenberg-Universität Mainz.
- Dezember 1962 Diplom-Vorexamen.
- Februar 1965 mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung und Anfertigung der Diplomarbeit über das System-Uran-Stickstoff unter Anleitung von Herrn Priv. Doz. Dr. H.J. Berthold.
- Ab Februar 1966 Anfertigung der Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr.

